

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
1 août 2002 (01.08.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/058646 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : A61K 7/06

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR02/00251

(22) Date de dépôt international :

22 janvier 2002 (22.01.2002)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

01/01108

26 janvier 2001 (26.01.2001) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : COT-
TARD, François [FR/FR]; 147, rue Louis Rouquier,
F-92300 Levallois-Perret (FR). DE LA METTRIE,
Roland [FR/FR]; 6, boulevard d'Angleterre, F-78110 Le
Vésinet (FR).

(74) Mandataire : LE BLAINVAUX, Françoise;
L'Oréal/D.P.L., 6, rue Bertrand Sincholle, F-92585
Clichy Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: COMPOSITION FOR TREATING KERATINOUS MATERIALS COMPRISING A CATIONIC POLY(ALKYL)
VINYLLACTAM POLYMER AND A PROTECTING OR CONDITIONING AGENT

(54) Titre : COMPOSITION DE TRAITEMENT DES MATIÈRES KERATINIQUES COMPRENANT UN POLYMÈRE
POLY(ALKYL) VINYLLACTAME CATIONIQUE ET UN AGENT PROTECTEUR OU CONDITIONNEUR

(57) Abstract: The invention concerns a composition for treating keratinous materials, in particular hair, comprising, in a physio-
logically and in particular cosmetically acceptable medium, at least a protecting and conditioning agent, and additionally at least a
cationic poly(alkyl) vinyl lactam polymer. Said combinations enable to improve deposition of the agent protecting or conditioning
the keratinous materials and the cosmetic properties.

(57) Abrégé: L'invention concerne une composition de traitement des matières kératiniques, en particulier les cheveux, comprenant,
dans un milieu physiologiquement et en particulier cosmétiquement acceptable, au moins un agent protecteur ou conditionneur, et
en outre au moins un polymère poly(alkyl)vinyl lactame cationique. Ces associations permettent d'améliorer le dépôt de l'agent
protecteur ou conditionneur des matières kératiniques ainsi que les propriétés cosmétiques.

WO 02/058646 A1

**COMPOSITION DE TRAITEMENT DES MATIERES KERATINIQUES
COMPRENANT UN POLYMERE POLY(ALKYL)VINYLLACTAME CATIONIQUE
ET UN AGENT PROTECTEUR OU CONDITIONNEUR.**

- 5 L'invention concerne une composition de traitement des matières kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant, dans un milieu physiologiquement et en particulier cosmétiquement acceptable, au moins un agent protecteur ou conditionneur, et en outre au moins un polymère poly(alkyl)vinyl lactame cationique.
- 10 Ces associations permettent d'améliorer le dépôt de l'agent protecteur ou conditionneur des matières kératiniques ainsi que les propriétés cosmétiques.
- Il est bien connu que les cheveux sont sensibilisés ou fragilisés à des degrés divers par l'action des agents atmosphériques et notamment de la lumière, l'eau et l'humidité ainsi que par l'action répétée des différents traitements capillaires tels que le lavage, les permanentes, le défrisage, la teinture, la décoloration. De nombreuses publications divulguent que la lumière naturelle détruit certains aminoacides des cheveux. Ces agressions altérant la fibre capillaire, elles en diminuent les propriétés mécaniques comme la résistance à la traction, la charge à la rupture et l'élasticité, ou leur résistance au gonflement dans un milieu aqueux. Les cheveux sont alors ternes, rêches et cassants. Les cheveux, contrairement à la peau, éclaircissent.
- 15 20 25 On sait également que notamment la lumière et les agents de lavage ont tendance à agresser la couleur naturelle des cheveux ainsi que la couleur artificielle des cheveux teints. La couleur des cheveux s'affaiblit peu à peu ou vire vers des nuances peu esthétiques ou indésirables.
- 30 On recherche depuis de nombreuses années, dans l'industrie cosmétique des substances permettant de protéger les cheveux des dégradations engendrées par les agressions atmosphériques, telles que la lumière et la chaleur et les traitements. En particulier, on recherche des produits protégeant la couleur des fibres kératiniques colorées naturellement ou teintées artificiellement et préservant ou renforçant les propriétés mécaniques intrinsèques des fibres kératiniques (la
- 35

résistance à la traction, la charge à la rupture et l'élasticité, ou leur résistance au gonflement dans un milieu aqueux).

- 5 Pour lutter contre ces dégradations de la kératine des cheveux, on a déjà proposé d'utiliser certaines substances susceptibles de filtrer les radiations lumineuses, comme l'acide 2-hydroxy-4-méthoxy benzophénone-5-sulfonique ou ses sels (FR-A-2 627 085) ou l'acide 4-(2-oxo-3-bornylidène méthyl) benzène sulfonique ou ses sels (EP-A-329 032) ou encore la lactoferrine (FR-A-2 673 839).
- 10 Cependant, ces filtres lorsqu'ils sont efficaces ne le sont qu'à des concentrations importantes. Or, à ces concentrations, les cheveux traités avec ces filtres présentent un toucher rêche et chargé. De plus, le démêlage est extrêmement difficile.
- 15 On a déjà préconisé dans les compositions pour le lavage ou le soin des matières kératiniques telles que les cheveux l'utilisation d'agents conditionneurs, notamment des polymères cationiques ou des silicones, pour faciliter le démêlage des cheveux et pour leur communiquer douceur et souplesse. Cependant, les avantages cosmétiques mentionnés ci-avant s'accompagnent
- 20 malheureusement également, sur cheveux séchés, de certains effets cosmétiques jugés indésirables, à savoir un alourdissement de la coiffure (manque de légèreté du cheveu), un manque de lissage (cheveu non homogène de la racine à la pointe).
- 25 En outre, l'usage des polymères cationiques dans ce but présente divers inconvénients. En raison de leur forte affinité pour les cheveux, certains de ces polymères se déposent de façon importante lors d'utilisations répétées, et conduisent à des effets indésirables tel qu'un toucher désagréable, chargé, un raidissement des cheveux, et une adhésion interfibres affectant le coiffage. Ces
- 30 inconvénients sont accentués dans le cas de cheveux fins, qui manquent de nervosité et de volume.
- Il est bien connu que des cheveux qui ont été sensibilisés (i.e. abîmés et/ou fragilisés) à des degrés divers sous l'action d'agents atmosphériques ou sous

l'action de traitements mécaniques ou chimiques, tels que des colorations, des décolorations et/ou des permanentes, sont souvent difficiles à démêler et à coiffer, et manquent de douceur.

- 5 En résumé, il s'avère que les compositions cosmétiques actuelles contenant des agents protecteurs ou conditionneurs, ne donnent pas complètement satisfaction.

La demanderesse a maintenant découvert que l'association d'un polymère poly(alkyl)vinylactame cationique particulier avec des agents protecteurs ou
10 conditionneurs permet de remédier à ces inconvénients.

Ainsi, à la suite d'importantes recherches menées sur la question, il a maintenant été trouvé par la Demanderesse qu'en introduisant un polymère particulier dans les compositions en particulier capillaires à base d'agents protecteurs ou
15 conditionneurs des matières kératiniques, il est possible d'augmenter le dépôt de l'agent protecteur ou conditionneur des matières kératiniques et par la même d'augmenter la protection ou le conditionnement.

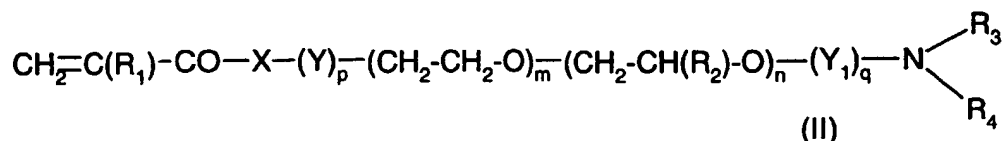
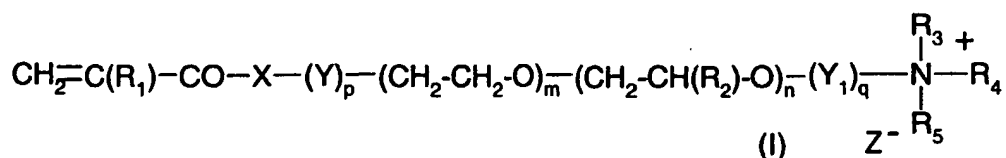
Sans vouloir limiter la présente invention à une quelconque théorie, il semblerait
20 exister lors du rinçage, des interactions et/ou des affinités particulières entre l'agent protecteur ou conditionneur des matières kératiniques, les polymères poly(alkyl)vinylactames conformes à l'invention et les cheveux, qui favorisent un dépôt régulier, important et durable desdites agents protecteurs ou conditionneurs des matières kératiniques et polymères poly(alkyl)vinylactames à la surface
25 desdits cheveux, ce dépôt qualitatif et quantitatif étant probablement l'une des causes de l'amélioration observée au niveau des propriétés finales, en particulier la facilité de coiffage, le maintien, la nervosité et le volume des cheveux traités.
Toutes ces découvertes sont à la base la présente invention.

30 Ainsi, selon la présente invention, il est maintenant proposé de nouvelles compositions cosmétiques, comprenant, dans un milieu physiologiquement et en particulier cosmétiquement acceptable, au moins un agent protecteur ou

conditionneur des matières kératiniques et au moins un polymère poly(alkyl)vinylactame cationique comprenant :

- a) au moins un monomère de type vinyl lactame ou alkyl(C₁-C₅)vinylactame
- b) au moins un monomère choisi parmi ceux de structures (I) et (II) :

5



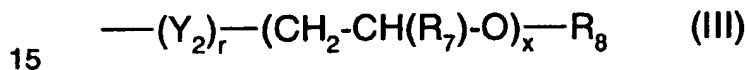
dans lesquelles :

X désigne un atome d'oxygène ou un radical NR₆,

- 10 R₁ et R₆ désignent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un radical alkyl linéaire ou ramifié en C₁-C₅,

R₂ désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄,

R₃, R₄ et R₅ désignent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₃₀ ou un radical de formule (III) :



15

Y, Y₁ et Y₂ désignent indépendamment l'un de l'autre un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₂-C₁₆.

R₇ désigne hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄ ou un radical hydroxyalkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄.

- 20 R₈ désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₃₀,

p, q et r désignent indépendamment l'un de l'autre soit la valeur 0 soit la valeur 1, m et n désignent indépendamment l'un de l'autre un nombre entier allant de 0 à 100,

- 25 x désigne un nombre entier allant de 1 à 100,

Z désigne un anion d'un acide organique ou minéral,

sous réserve que :

- un au moins des substituants R_3 , R_4 , R_5 ou R_8 désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié en $C_9 - C_{30}$,

- si m ou n est différent de 0 alors q est égal à 1,

5 - si m ou n sont égaux à 0 alors l'un de p ou q est égal à 0.

Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation d'au moins un polymère poly(alkyl)vinylactame cationique dans, ou pour la fabrication d'une composition cosmétique comprenant un agent protecteur ou conditionneur des matières
10 kératiniques.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'au moins un polymère poly(alkyl)vinylactame cationique dans une composition comprenant un agent protecteur des matières kératiniques pour augmenter l'efficacité de cet agent
15 protecteur ou conditionneur des matières kératiniques.

La présente invention a aussi pour objet l'utilisation d'au moins un polymère poly(alkyl)vinylactame cationique dans une composition comprenant un agent protecteur ou conditionneur des matières kératiniques pour améliorer le dépôt
20 et/ou la fixation dudit agent protecteur sur les matières kératiniques.

Les différents objets de l'invention vont maintenant être détaillés. L'ensemble des significations et définitions des composés utilisés dans la présente invention données ci-dessous sont valables pour l'ensemble des objets de l'invention.

25

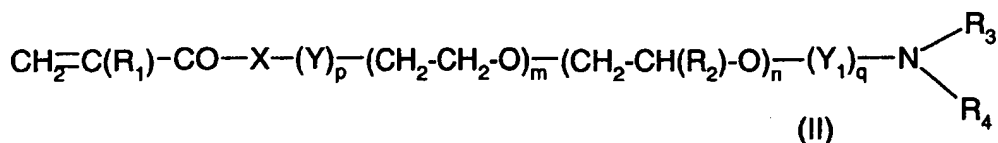
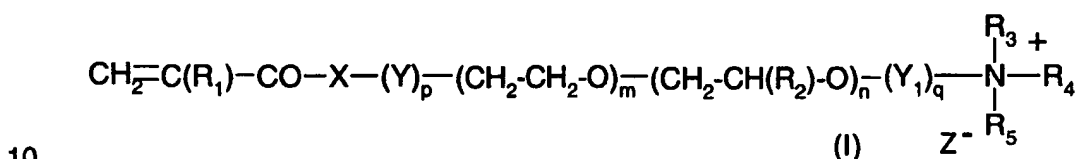
Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, il semblerait que les avantages apportés par les polymères de l'invention soient en relation avec un comportement de polymères épaississants de type associatif.

Les polymères associatifs sont des polymères dont les molécules sont capables,
30 dans le milieu de formulation, de s'associer entre elles ou avec des molécules d'autres composés.

Leur structure chimique comprend généralement au moins une zone hydrophile et au moins une zone hydrophobe, la ou les zones hydrophobes comprenant au moins une chaîne grasse.

- 5 Les polymères poly(alkyl)vinylactames cationiques selon l'invention comprennent :

- a) au moins un monomère de type vinyl lactame ou alkyl(C₁-C₅)vinylactame,
- b) au moins un monomère choisi parmi ceux de structure (I) et (II)



dans lesquelles :

X désigne un atome d'oxygène ou un radical NR₆,

- 15 R₁ et R₆ désignent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un radical alkyl linéaire ou ramifié en C₁-C₅,

R₂ désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄,

R₃, R₄ et R₅ désignent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₃₀ ou un radical de formule (III) :



- 20 Y, Y₁ et Y₂ désignent indépendamment l'un de l'autre un radical alkylène linéaire ou ramifié en C₂-C₁₆.

R₇ désigne hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄ ou un radical linéaire ou ramifié hydroxyalkyle en C₁-C₄.

R₈ désigne hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₃₀,

- 25 p, q et r désignent indépendamment l'un de l'autre soit la valeur 0 soit la valeur 1,

m et n désignent indépendamment l'un de l'autre un nombre entier allant de 0 à 100,

x désigne un nombre entier allant de 1 à 100,

Z désigne un anion d'un acide organique ou minéral,

5 sous réserve que :

- un au moins des substituants R_3 , R_4 , R_5 ou R_8 désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_9-C_{30} ,

- si m ou n est différent de 0 alors q est égal à 1,

- si m ou n sont égaux à 0 alors l'un de p ou q est égal à 0.

10

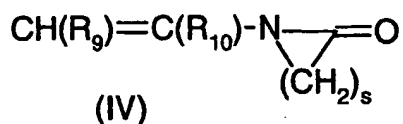
Les polymères selon l'invention peuvent être réticulés ou non et peuvent aussi être des polymères blocs.

De préférence le contre ion Z- des monomères de formule (I) est choisi parmi les
15 ions halogénures, les ions phosphates, l'ion méthosulfate, l'ion tosylate.

De préférence R_3 , R_4 et R_5 dans les formules (I) et/ou (II) désignent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_{30} .

20 Plus préférentiellement le monomère b) est un monomère de formule (I) et encore plus préférentiellement m et n sont égaux à 0.

Le monomère vinyl lactame ou alkylvinylactame est de préférence un composé de structure (IV) :



25

dans laquelle :

s désigne un nombre entier allant de 3 à 6

R_9 désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_5 ,

R_{10} désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_5 ,

30 Sous réserve que l'un au moins des radicaux R_9 et R_{10} désigne un atome d'hydrogène.

Encore plus préférentiellement le monomère (IV) est la vinylpyrrolidone.

Les polymères selon l'invention peuvent également contenir un ou plusieurs
5 monomères supplémentaires de préférence cationiques ou non ioniques.

A titre de composés plus particulièrement préférés on citera les terpolymères comprenant au moins :

- a)-un monomère de formule (IV).
- 10 b)-un monomère de formule (I) dans laquelle $p=1$, $q=0$, R_3 et R_4 désignent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_5 et R_5 désigne un radical alkyle en C_9-C_{24} , m et n sont nuls et
- c)-un monomère de formule (II) dans laquelle R_3 et R_4 désignent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_5 , m et n sont nuls.

15

Encore plus préférentiellement on utilisera les terpolymères poly(alkyl)vinylactames comprenant en poids 40 à 95% de monomère (a), 25 à 50% de monomère (b) et 0,1 à 55% de monomère (c).

De tels polymères sont décrits dans la demande de brevet WO 00/68282 dont le
20 contenu fait partie intégrante de l'invention.

Comme polymères poly(alkyl)vinylactames cationiques selon l'invention on utilisera notamment les terpolymères vinylpyrrolidone / diméthylaminopropyl méthacrylamide / tosylate de dodécyldiméthylméthacrylamidopropylammonium,
25 les terpolymères vinylpyrrolidone / diméthylaminopropyl méthacrylamide / tosylate de cocoyl diméthyl méthacrylamidopropylammonium, les terpolymères vinylpyrrolidone / diméthylaminopropyl méthacrylamide / tosylate ou chlorure de lauryl diméthyl méthacrylamidopropylammonium.

30 La masse moléculaire en poids des polymères cationiques de l'invention est de préférence comprise entre 500 et 20 000 000. Elle est plus particulièrement comprise entre 200 000 et 2 000 000 et encore plus préférentiellement comprise entre 400 000 et 800 000.

Les polymères poly(alkyl)vinylactames cationiques sont utilisés de préférence en une quantité pouvant varier d'environ 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition de traitement des matières kératiniques. Plus préférentiellement, cette quantité varie d'environ 0,1 à 5% en poids.

Les agents protecteurs des matières kératiniques peuvent être tout agent actif utile pour prévenir ou limiter les dégradations dues aux agressions physiques ou chimiques.

10

Ainsi, l'agent protecteur des matières kératiniques peut être choisi parmi les filtres UV organiques hydrosolubles, liposolubles ou insolubles dans l'eau, les agents antiradicalaires, les agents antioxydants, les vitamines, les provitamines.

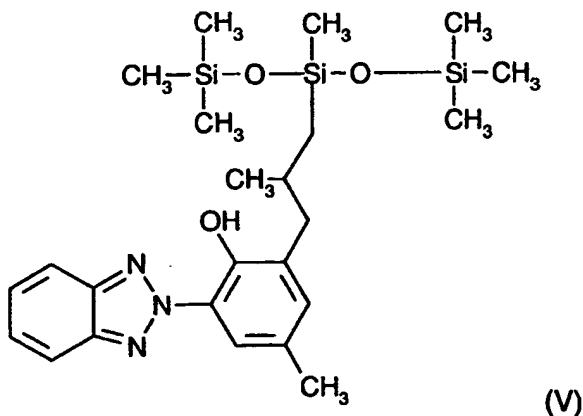
15 Les filtres UV organiques (systèmes filtrant les radiations UV) sont notamment choisis parmi les filtres hydrosolubles ou liposolubles, siliconés ou non siliconés et les nanoparticules d'oxydes minéraux dont la surface a éventuellement été traitée pour la rendre hydrophile ou hydrophobe.

20 Les filtres UV organiques hydrosolubles peuvent être choisis parmi par exemple, l'acide para-aminobenzoïque et ses sels, l'acide anthranilique et ses sels, l'acide salicylique et ses sels, l'acide p-hydroxycinnamique et ses sels, les dérivés sulfoniques de benz-x-azole (benzothioazoles, benzimidazoles, benzoxazoles) et leurs sels, les dérivés sulfoniques de la benzophénone et leurs sels, les dérivés sulfoniques de benzylidène camphre et leurs sels, les dérivés de benzylidène camphre substitués par une amine quaternaire et leurs sels, les dérivés des acides phtalydène-camphosulfoniques et leurs sels, les dérivés sulfoniques de benzotriazole et leurs mélanges.

25 30 On peut également utiliser des polymères hydrophiles présentant, en outre et de par leur nature chimique, des propriétés de photoprotection contre le rayonnement UV. On peut citer les polymères comportant des groupements benzylidène camphre et/ou benzotriazole, substitués par des groupements sulfoniques ou ammonium quaternaires.

Comme filtres UV organiques liposolubles (ou lipophiles) convenant à une mise en oeuvre dans la présente invention, on peut notamment citer : les dérivés d'acide p-aminobenzoïque, tels que les esters ou amides d'acide p-aminobenzoïque ; les dérivés d'acide salicylique tels que les esters; les dérivés de benzophénone ; les dérivés de dibenzoylméthane ; les dérivés de diphénylacrylates ; les dérivés de benzofurannes ; les filtres UV polymères contenant un ou plusieurs résidus silico-organiques ; les esters d'acide cinnamique ; les dérivés de camphre ; les dérivés de trianilino-s-triazine ; l'ester éthylique d'acide urocanique ; les benzotriazoles ; les dérivés d'hydroxyphényltriazine ; les bis-résorcinol-dialkylaminotriazine ; et leurs mélanges.

Le filtre UV liposoluble (ou lipophile) selon l'invention est de préférence choisi parmi : l'octyl salicylate ; le 4-tertiobutyl 4'-méthoxydibenzoylméthane (PARSOL 1789 de GIVAUDAN); l'octocrylène ; le 4-méthoxy cinnamate de 2-éthylhexyl (PARSOL MCX) et le composé de formule (V) suivante, ou 2-(2H-benzotriazole-2-yl)-4-méthyl-6-[2-méthyl-3-[1,3,3,3-tétraméthyl-1-[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl]propynyl]phénol, décrit dans la demande de brevet EP-A-0 392 883 :



(V)

D'autres filtres UV particulièrement préférés selon l'invention sont les dérivés de benzophénones tels que l'UVINUL MS 40 (Acide 2-hydroxy 4-méthoxybenzophénone-5-sulfonique) et l'UVINUL M40 (2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone) commercialisés par BASF, les dérivés de

benzalmalonates tels que le PARSOL SLX (poly diméthyl/méthyl (3(4-(2,2-bis-éthoxycarbonylvinyl)-phénoxy)-propényl) siloxane) commercialisé par GIVAUDAN-ROURE, les dérivés de benzylidèncamphre tels que le MEXORYL SX (acide b-b'camphosulfonique [1-4 divinylbenzène]) fabriqué par la société
5 CHIMEX, les dérivés de benzimidazole tels que l'EUSOLEX 232 (acide 2-phényl-benzimidazol-5-sulfonique) commercialisé par MERCK.

Les oxydes minéraux peuvent être choisis parmi les oxydes de titane, les oxydes de zinc et les oxydes de cérium.

10

Les agents antioxydants et/ou antiradicalaires sont notamment choisis parmi les phénols tels que le BHA (tert-butyl-4-hydroxyanisole), le BHT (2,6-di-tert-butyl-p-crésol), le TBHQ (tertiobutylhydroquinone), les polyphénols tels que les oligomères proanthocyanidoliques et les flavonoïdes, les amines encombrées
15 connues sous le vocable générique de HALS (Hindered Amine Light Stabilizer) telles que la tétraaminopipéridine, l'acide érythorbique, les polyamines telles que la spermine, la cystéines, le glutathion, la superoxyde dismutase, la lactoferrine.

20 Les vitamines sont notamment choisies parmi l'acide ascorbique, la vitamine E, l'acétate de vitamine E, les vitamines B telles que les vitamines B3 et B5, la vitamine PP, la vitamine A et ses dérivés.

Les provitamines sont notamment choisies parmi le panthénol et le rétinol.

25

Les séquestrants sont choisis notamment parmi les DEQUEST tels que l'acide diéthylènetriamine pentaméthylène phosphonique et l'acide diéthylènetriamine tétraméthylène phosphonique et leurs sels, l'EDTA (acide éthylènediamine tétraacétique) et ses sels notamment de sodium ou de potassium.

30

Selon l'invention, le ou les agents protecteurs des matières kératiniques peuvent représenter de 0,001 % à 20 % en poids, de préférence de 0,01 % à 10% en

poids et plus particulièrement de 0,1 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition finale.

Dans le cadre de la présente demande, on entend par agent conditionneur tout agent ayant pour fonction l'amélioration des propriétés cosmétiques des cheveux, en particulier la douceur, le démêlage, le toucher, l'électricité statique.

Les agents de conditionnement peuvent se présenter sous forme liquide, semi-solide ou solide tels que par exemple des huiles, des cires ou des gommes.

10

Selon l'invention, les agents conditionneurs peuvent être choisis parmi les huiles de synthèses telles que les poly-oléfines, les huiles minérales, les huiles végétales, les huiles fluorées ou perfluorées, les cires naturelles ou synthétiques, les silicones, les polymères cationiques, les composés de type céramide, les tensioactifs cationiques, les amines grasses, les acides gras et leurs dérivés ainsi que les mélanges de ces différents composés.

Les agents conditionneurs préférés selon l'invention sont les polymères cationiques et les silicones.

20

Les huiles de synthèse sont notamment les polyoléfines en particulier les poly- α -oléfines et plus particulièrement :

- de type polybutène, hydrogéné ou non, et de préférence polyisobutène, hydrogéné ou non.

On utilise de préférence les oligomères d'isobutylène de poids moléculaire inférieur à 1000 et leurs mélange avec des polyisobutylènes de poids moléculaire supérieur à 1000 et de préférence compris entre 1000 et 15000.

A titre d'exemples de poly- α -oléfines utilisables dans le cadre de la présente invention, on peut plus particulièrement mentionner les polyisobutènes vendus sous le nom de PERMETHYL 99 A, 101 A, 102 A, 104 A (n=16) et 106 A (n=38) par la Société PRESERSE Inc, ou bien encore les produits vendus sous le nom de ARLAMOL HD (n=3) par la Société ICI (n désignant le degré de polymérisation),

- de type polydécène, hydrogéné ou non.

De tels produits sont vendus par exemple sous les dénominations ETHYLFLO par la société ETHYL CORP., et d'ARLAMOL PAO par la société ICI.

- 5 Les huiles minérales pouvant être utilisées dans les compositions de l'invention sont choisies préférentiellement dans le groupe formé par :

- les hydrocarbures, tels que l'hexadécane et l'huile de paraffine ;

- Les huiles animales ou végétales sont choisies préférentiellement dans le groupe
- 10 formé par les huiles de tournesol, de maïs, de soja, d'avocat, de jojoba, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, les huiles de poisson, le tricaprocarylate de glycérol, ou les huiles végétales ou animales de formule R_9COOR_{10} dans laquelle R_9 représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 7 à 29 atomes de carbone et R_{10} représente une chaîne
- 15 hydrocarbonée linéaire ou ramifiée contenant de 3 à 30 atomes de carbone en particulier alkyle ou alkényle, par exemple, l'huile de Purcellin ou la cire liquide de jojoba ;

- On peut également utiliser les huiles essentielles naturelles ou synthétiques telles que, par exemple, les huiles d'eucalyptus, de lavandin, de lavande, de vétivier, de
- 20 litsea cubeba, de citron, de santal, de romarin, de camomille, de sarriette, de noix de muscade, de cannelle, d'hysope, de carvi, d'orange, de géraniol, de cade et de bergamote;

- Les cires sont des substances naturelles (animales ou végétales) ou synthétiques
- 25 solides à température ambiante (20°-25°C). Elles sont insolubles dans l'eau, solubles dans les huiles et sont capables de former un film hydrofuge.

Sur la définition des cires, on peut citer par exemple P.D. Dorgan, Drug and Cosmetic Industry, Decembre 1983, pp. 30-33.

30

La cire ou les cires sont choisies notamment, parmi la cire de Carnauba, la cire de Candellila, et la cire d'Alfa, la cire de paraffine, l'ozokérite, les cires végétales comme la cire d'olivier, la cire de riz, la cire de jojoba hydrogénée ou les cires

absolues de fleurs telles que la cire essentielle de fleur de cassis vendue par la Société BERTIN (France), les cires animales comme les cires d'abeilles, ou les cires d'abeilles modifiées (cerabellina) ; d'autres cires ou matières premières cireuses utilisables selon l'invention sont notamment les cires marines telles que
5 celle vendue par la Société SOPHIM sous la référence M82, les cires de polyéthylène ou de polyoléfines en général.

Les polymères cationiques (différents des poly(alkyl)vinylactames selon l'invention) utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis
10 parmi tous ceux déjà connus en soi comme améliorant les propriétés cosmétiques des cheveux traités par des compositions détergentes, à savoir notamment ceux décrits dans la demande de brevet EP-A- 0 337 354 et dans les demandes de brevets français FR-A- 2 270 846, 2 383 660, 2 598 611, 2 470 596 et 2 519 863.

15 De manière encore plus générale, au sens de la présente invention, l'expression "polymère cationique" désigne tout polymère contenant des groupements cationiques et/ou des groupements ionisables en groupements cationiques.

Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des
20 motifs comportant des groupements amine primaires, secondaires, tertiaires et/ou quaternaires pouvant soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

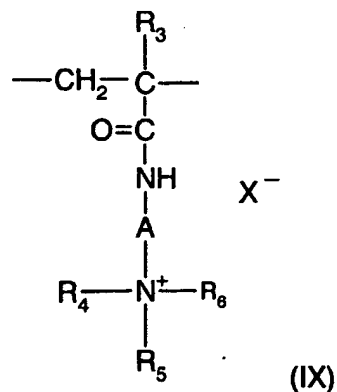
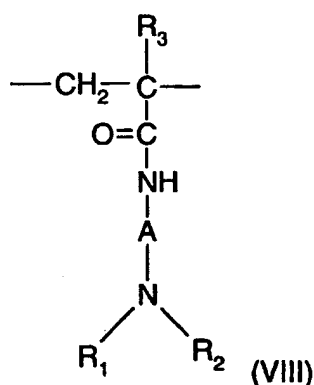
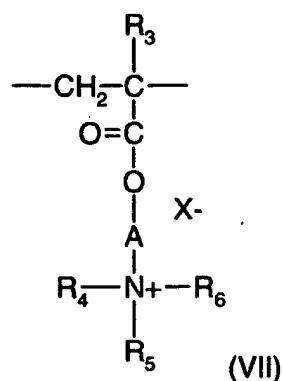
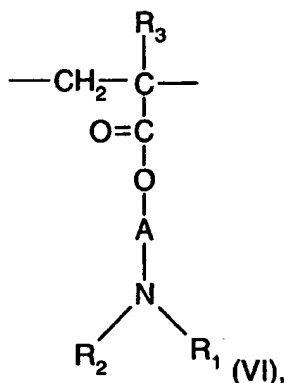
Les polymères cationiques utilisés ont généralement une masse moléculaire
25 moyenne en nombre comprise entre 500 et $5 \cdot 10^6$ environ, et de préférence comprise entre 10^3 et $3 \cdot 10^6$ environ.

Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les polymères du type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire. Ce
30 sont des produits connus.

Les polymères du type polyamine, polyamidoamide, polyammonium quaternaire, utilisables conformément à la présente invention, pouvant être notamment

mentionnés, sont ceux décrits dans les brevets français n° 2 505 348 ou 2 542 997. Parmi ces polymères, on peut citer :

- (1) les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules suivantes:



10

dans lesquelles:

R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone et de préférence méthyle ou éthyle;

- 15 R_3 , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical CH_3 ;

A , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 2 ou 3 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalkyle de 1 à 4 atomes de carbone ;

R₄, R₅, R₆, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un radical benzyle et de préférence un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone;

X désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique tel que un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

Les copolymères de la famille (1) peuvent contenir en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétones acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des alkyles inférieurs (C1-C4), des acides acryliques ou méthacryliques ou leurs esters, des vinylactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, des esters vinyliques.

Ainsi, parmi ces copolymères de la famille (1), on peut citer :

- les copolymères d'acrylamide et de diméthylaminoéthyl méthacrylate quaternisé au sulfate de diméthyle ou avec un hologénure de diméthyle tels que celui vendu sous la dénomination HERCOFLOC par la société HERCULES,
- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium décrit par exemple dans la demande de brevet EP-A-080976 et vendus sous la dénomination BINA QUAT P 100 par la société CIBA GEIGY,
- le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium vendu sous la dénomination RETEN par la société HERCULES,
- les copolymères vinylpyrrolidone / acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non, tels que les produits vendus sous la dénomination "GAFQUAT" par la société ISP comme par exemple "GAFQUAT 734" ou "GAFQUAT 755" ou bien les produits dénommés "COPOLYMER 845, 958 et 937". Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français 2.077.143 et 2.393.573,
- les terpolymères méthacrylate de diméthyl amino éthyle/ vinylcaprolactame/ vinylpyrrolidone tel que le produit vendu sous la dénomination GAFFIX VC 713 par la société ISP,
- les copolymère vinylpyrrolidone / méthacrylamidopropyl diméthylamine commercialisés notamment sous la dénomination STYLEZE CC 10 par ISP.

- et les copolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamide de diméthylaminopropyle quaternisé tel que le produit vendu sous la dénomination "GAFQUAT HS 100" par la société ISP.

5 (2) Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires décrits dans le brevet français 1 492 597, et en particulier les polymères commercialisés sous les dénominations "JR" (JR 400, JR 125, JR 30M) ou "LR" (LR 400, LR 30M) par la Société Union Carbide Corporation. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des
10 ammonium quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium.

(3) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium
15 quaternaire, et décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, tels que les hydroxyalkyl celluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl triméthylammonium, de méthacrylmidopropyl triméthylammonium, de diméthyl-
diallylammonium.

20

Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les produits vendus sous la dénomination "Celquat L 200" et "Celquat H 100" par la Société National Starch.

25 (4) Les polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets US 3 589 578 et 4 031 307 tel que les gommes de guar contenant des groupements cationiques trialkylammonium. On utilise par exemple des gommes de guar modifiées par un sel (par ex. chlorure) de 2,3-époxypropyl triméthylammonium.

30

De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations commerciales de JAGUAR C13 S, JAGUAR C 15, JAGUAR C 17 ou JAGUAR C162 par la société MEYHALL.

(5) les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.162.025 et 2.280.361 ;

(6) les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine ; ces polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alkyle ou encore par un oligomère résultant de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épilhalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé ; l'agent réticulant étant utilisé dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du polymaoamide ; ces polyaminoamides peuvent être alcoylés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.252.840 et 2.368.508 ;

(7) les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalcoylènes polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-diacoylaminoalcoyldialoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle. De tels polymères sont notamment décrits dans le brevet français 1.583.363.

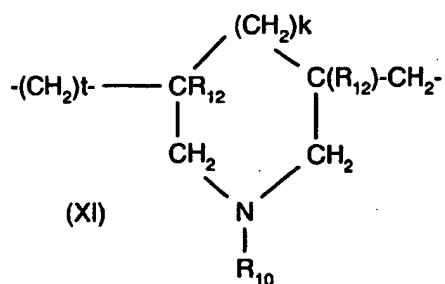
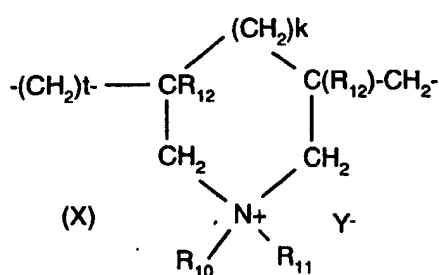
30

Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylaminohydroxypropyl/diéthylène triamine vendus sous la dénomination "Cartaretine F, F4 ou F8" par la société Sandoz.

(8) les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre le polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1; le polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets américains 3.227.615 et 2.961.347.

Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la dénomination "Hercosett 57" par la société Hercules Inc. ou bien sous la dénomination de "PD 170" ou "Delsette 101" par la société Hercules dans le cas du copolymère d'acide adipique/époxypropyl/diéthylène-triamine.

(9) les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium tels que les homopolymères ou copolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (X) ou (XI) :



25 formules dans lesquelles k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ; R₁₂ désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; R₁₀ et R₁₁, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle

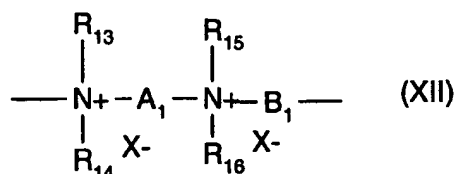
inférieur (C1-C4) ou R₁₀ et R₁₁ peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupement hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyle ; Y est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Ces polymères sont
 5 notamment décrits dans le brevet français 2.080.759 et dans son certificat d'addition 2.190.406.

R₁₀ et R₁₁, indépendamment l'un de l'autre, désignent de préférence un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

10

Parmi les polymères définis ci-dessus, on peut citer plus particulièrement l'homopolymère de chlorure de diméthylallylammonium vendu sous la dénomination "Merquat 100" par la société Calgon (et ses homologues de faibles masses moléculaires moyenne en poids) et les copolymères de chlorure de
 15 diallyldiméthylammonium et d'acrylamide commercialisés sous la dénomination "MERQUAT 550".

(10) le polymère de diammonium quaternaire contenant des motifs récurants répondant à la formule :



20

formule (XII) dans laquelle :

R₁₃, R₁₄, R₁₅ et R₁₆, identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou bien R₁₃, R₁₄,
 25 R₁₅ et R₁₆, ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien R₁₃, R₁₄, R₁₅ et R₁₆ représentent un radical alkyle en C1-C6 linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou -CO-O-R₁₇-D ou -CO-NH-R₁₇-D où R₁₇ est un alkylène et
 30 D un groupement ammonium quaternaire ;

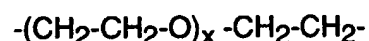
A1 et B1 représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et

X⁻ désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique;

A1, R₁₃ et R₁₅ peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre si A1 désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B1 peut également désigner un groupement (CH₂)_n-CO-D-OC-(CH₂)_n-

dans lequel D désigne :

a) un reste de glycol de formule : -O-Z-O-, où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :



où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine ;

c) un reste de diamine bis-primaire de formule : -NH-Y-NH-, où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent



d) un groupement uréylène de formule : -NH-CO-NH- ;

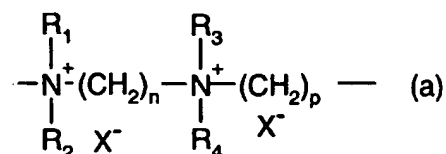
De préférence, X⁻ est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

30

Ces polymères ont une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise entre 1000 et 100000.

Des polymères de ce type sont notamment décrits dans les brevets français 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 et 2.413.907 et les brevets US 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et 4.027.020.

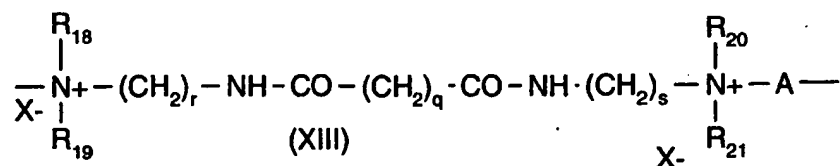
On peut utiliser plus particulièrement les polymères qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule :



dans laquelle R₁, R₂, R₃ et R₄, identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ, n et p sont des nombres entiers variant de 2 à 20 environ et, X⁻ est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

Un composé de formule (a) particulièrement préféré est celui pour lequel R₁, R₂, R₃ et R₄, représentent un radical méthyle et n = 3, p = 6 et X = Cl, dénommé Hexadimethrine chloride selon la nomenclature INCI (CTFA).

(11) les polymères de polyammonium quaternaires constitués de motifs de formule (XIII):



formule dans laquelle :

R₁₈, R₁₉, R₂₀ et R₂₁, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, éthyle, propyle, β-hydroxyéthyle, β-hydroxypropyle ou -CH₂CH₂(OCH₂CH₂)_pOH,

où p est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 6, sous réserve que R₁₈, R₁₉, R₂₀ et R₂₁ ne représentent pas simultanément un atome d'hydrogène,

r et s, identiques ou différents, sont des nombres entiers compris entre 1 et 6,

q est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 34,

X⁻ désigne un anion tel qu'un halogénure,

5 A désigne un radical d'un dihalogénure ou représente de préférence -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-.

De tels composés sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122 324.

On peut par exemple citer parmi ceux-ci, les produits "Mirapol® A 15", "Mirapol®
10 AD1", "Mirapol® AZ1" et "Mirapol® 175" vendus par la société Miranol.

(12) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que par exemple les produits commercialisés sous les dénominations Luviquat® FC 905, FC 550 et FC 370 par la société B.A.S.F.

15

(13) Les polyamines comme le Polyquart® H vendu par HENKEL, référencé sous le nom de « POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE » dans le dictionnaire CTFA.

20 (14) Les polymères réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl(C₁-C₄) trialkyl(C₁-C₄)ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation de l'acrylamide avec le diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homo ou la copolymérisation étant suivie
25 d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bis acrylamide. On peut plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50 % en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de
30 « SALCARE® SC 92 » par la Société ALLIED COLLOIDS. On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium contenant environ 50 % en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale ou dans un ester liquide. Ces dispersions sont commercialisées

sous les noms de « SALCARE[®] SC 95 » et « SALCARE[®] SC 96 » par la Société ALLIED COLLOIDS.

5 D'autres polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des protéines cationiques ou des hydrolysats de protéines cationiques, des polyalkylèneamines, en particulier des polyéthylèneamines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

10

Parmi tous les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la présente invention, on préfère mettre en oeuvre les dérivés d'éther de cellulose quaternaires tels que les produits vendus sous la dénomination « JR 400 » par la Société UNION CARBIDE CORPORATION, les cyclopolymères cationiques, en
15 particulier les homopolymères ou copolymères de chlorure de diméthylallylammonium, vendus sous les dénominations « MERQUAT 100 », « MERQUAT 550 » et « MERQUAT S » par la société CALGON, les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole et leurs mélanges.

20 Les silicones utilisables conformément à l'invention sont en particulier des polyorganosiloxanes insolubles dans la composition et peuvent se présenter sous forme d'huiles, de cires, de résines ou de gommes.

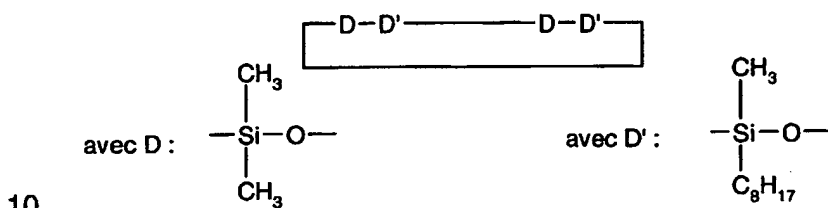
25 Les organopolysiloxanes sont définis plus en détail dans l'ouvrage de Walter NOLL "Chemistry and Technology of Silicones" (1968) Academic Press. Elles peuvent être volatiles ou non volatiles.

Lorsqu'elles sont volatiles, les silicones sont plus particulièrement choisies parmi celles possédant un point d'ébullition compris entre 60° C et 260° C, et plus
30 particulièrement encore parmi :

(i) les silicones cycliques comportant de 3 à 7 atomes de silicium et de préférence 4 à 5. Il s'agit, par exemple, de l'octaméthylcyclotétrasiloxane commercialisé

notamment sous le nom de "VOLATILE SILICONE 7207" par UNION CARBIDE ou "SILBIONE 70045 V 2" par RHONE POULENC, le décaméthylcyclopentasiloxane commercialisé sous le nom de "VOLATILE SILICONE 7158" par UNION CARBIDE, "SILBIONE 70045 V 5" par RHONE
5 POULENC, ainsi que leurs mélanges.

On peut également citer les cyclocopolymères du type diméthylsiloxanes/ méthylakylsiloxane, tel que la "SILICONE VOLATILE FZ 3109" commercialisée par la société UNION CARBIDE, de structure chimique :



On peut également citer les mélanges de silicones cycliques avec des composés organiques dérivés du silicium, tels que le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et de tétratriméthylsilylpentaérythritol (50/50) et le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et d'oxy-1,1'(hexa-2,2,2',2',3,3'-
15 triméthylsilyloxy) bis-néopentane ;

(ii) les silicones volatiles linéaires ayant 2 à 9 atomes de silicium et possédant une viscosité inférieure ou égale à $5.10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ à 25°C . Il s'agit, par exemple, du décaméthyltétrasiloxane commercialisé notamment sous la dénomination "SH
20 200" par la société TORAY SILICONE. Des silicones entrant dans cette classe sont également décrites dans l'article publié dans Cosmetics and toilettries, Vol. 91, Jan. 76, P. 27-32 - TODD & BYERS "Volatile Silicone fluids for cosmetics".

On utilise de préférence des silicones non volatiles et plus particulièrement des
25 polyalkylsiloxanes, des polyarylsiloxanes, des polyalkylarylsiloxanes, des gommes et des résines de silicones, des polyorganosiloxanes modifiés par des groupements organofonctionnels ainsi que leurs mélanges.

Ces silicones sont plus particulièrement choisies parmi les polyalkylsiloxanes
30 parmi lesquels on peut citer principalement les polydiméthylsiloxanes à

groupements terminaux triméthylsilyle ayant une viscosité de 5.10^{-6} à $2,5 \text{ m}^2/\text{s}$ à 25°C et de préférence 1.10^{-5} à $1 \text{ m}^2/\text{s}$. La viscosité des silicones est par exemple mesurée à 25°C selon la norme ASTM 445 Appendice C.

- 5 Parmi ces polyalkylsiloxanes, on peut citer à titre non limitatif les produits commerciaux suivants :
- les huiles SILBIONE des séries 47 et 70 047 ou les huiles MIRASIL commercialisées par RHONE POULENC telles que par exemple l'huile 70 047 V 500 000 ;
- 10 - les huiles de la série MIRASIL commercialisées par la société RHONE POULENC ;
- les huiles de la série 200 de la société DOW CORNING telles que plus particulièrement la DC200 de viscosité 60 000 Cst ;
 - les huiles VISCASIL de GENERAL ELECTRIC et certaines huiles des séries SF
- 15 (SF 96, SF 18) de GENERAL ELECTRIC.

On peut également citer les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux diméthylsilanol (Dimethiconol selon la dénomination CTFA) tels que les huiles de la série 48 de la société RHONE POULENC .

20

Dans cette classe de polyalkylsiloxanes, on peut également citer les produits commercialisés sous les dénominations "ABIL WAX 9800 et 9801" par la société GOLDSCHMIDT qui sont des polyalkyl ($\text{C}_1\text{-C}_{20}$) siloxanes.

- 25 Les polyalkylarylsiloxanes sont particulièrement choisis parmi les polydiméthylméthylphénylsiloxanes, les polydiméthyl diphénylsiloxanes linéaires et/ou ramifiés de viscosité de 1.10^{-5} à $5.10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ à 25°C .

- 30 Parmi ces polyalkylarylsiloxanes on peut citer à titre d'exemple les produits commercialisés sous les dénominations suivantes :

- . les huiles SILBIONE de la série 70 641 de RHONE POULENC ;
- . les huiles des séries RHODORSIL 70 633 et 763 de RHONE POULENC ;
- . l'huile DOW CORNING 556 COSMETIC GRAD FLUID de DOW CORNING ;

- . les silicones de la série PK de BAYER comme le produit PK20 ;
 - . les silicones des séries PN, PH de BAYER comme les produits PN1000 et PH1000 ;
 - . certaines huiles des séries SF de GENERAL ELECTRIC telles que SF 1023,
- 5 SF 1154, SF 1250, SF 1265.

Les gommages de silicone utilisables conformément à l'invention sont notamment des polydiorganosiloxanes ayant des masses moléculaires moyennes en nombre élevées comprises entre 200 000 et 1 000 000 utilisés seuls ou en mélange dans

10 un solvant. Ce solvant peut être choisi parmi les silicones volatiles, les huiles polydiméthylsiloxanes (PDMS), les huiles poly-phénylméthylsiloxanes (PPMS), les isoparaffines, les polyisobutylènes, le chlorure de méthylène, le pentane, le dodécane, le tridécanes ou leurs mélanges.

- 15 On peut plus particulièrement citer les produits suivants :
- polydiméthylsiloxane
 - les gommages polydiméthylsiloxanes/méthylvinylsiloxane,
 - polydiméthylsiloxane/diphénylsiloxane,
 - polydiméthylsiloxane/phénylméthylsiloxane,
- 20 - polydiméthylsiloxane/diphénylsiloxane/méthylvinylsiloxane.

Des produits plus particulièrement utilisables conformément à l'invention sont des mélanges tels que :

- . les mélanges formés à partir d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout
- 25 de chaîne (dénommé diméthiconol selon la nomenclature du dictionnaire CTFA) et d'un poly-diméthylsiloxane cyclique (dénommé cyclométhicone selon la nomenclature du dictionnaire CTFA) tel que le produit Q2 1401 commercialisé par la société DOW CORNING ;
- . les mélanges formés à partir d'une gomme polydiméthylsiloxane avec une
- 30 silicone cyclique tel que le produit SF 1214 Silicone Fluid de la société GENERAL ELECTRIC, ce produit est une gomme SF 30 correspondant à une diméthicone, ayant un poids moléculaire moyen en nombre de 500 000 solubilisée dans l'huile SF 1202 Silicone Fluid correspondant au décaméthylcyclopentasiloxane ;

les mélanges de deux PDMS de viscosités différentes, et plus particulièrement d'une gomme PDMS et d'une huile PDMS, tels que le produit SF 1236 de la société GENERAL ELECTRIC. Le produit SF 1236 est le mélange d'une gomme SE 30 définie ci-dessus ayant une viscosité de 20 m²/s et d'une
5 huile SF 96 d'une viscosité de 5.10⁻⁶m²/s. Ce produit comporte de préférence 15 % de gomme SE 30 et 85 % d'une huile SF 96.

Les résines d'organopolysiloxanes utilisables conformément à l'invention sont des systèmes siloxaniques réticulés renfermant les unités :

- 10 R₂SiO_{2/2}, R₃SiO_{1/2}, RSiO_{3/2} et SiO_{4/2} dans lesquelles R représente un groupement hydrocarboné possédant 1 à 16 atomes de carbone ou un groupement phényle. Parmi ces produits, ceux particulièrement préférés sont ceux dans lesquels R désigne un radical alkyle inférieur en C₁-C₄, plus particulièrement méthyle, ou un radical phényle.

15

On peut citer parmi ces résines le produit commercialisé sous la dénomination "DOW CORNING 593" ou ceux commercialisés sous les dénominations "SILICONE FLUID SS 4230 et SS 4267" par la société GENERAL ELECTRIC et qui sont des silicones de structure diméthyl/triméthyl siloxane.

20

On peut également citer les résines du type triméthylsiloxysilicate commercialisées notamment sous les dénominations X22-4914, X21-5034 et X21-5037 par la société SHIN-ETSU.

25

Les silicones organo modifiées utilisables conformément à l'invention sont des silicones telles que définies précédemment et comportant dans leur structure un ou plusieurs groupements organofonctionnels fixés par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné.

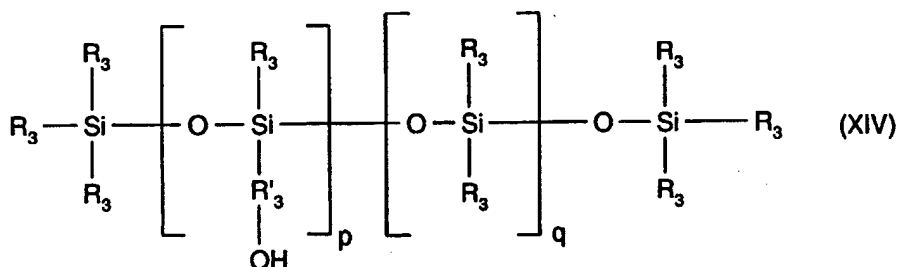
30

Parmi les silicones organomodifiées, on peut citer les polyorganosiloxanes comportant :

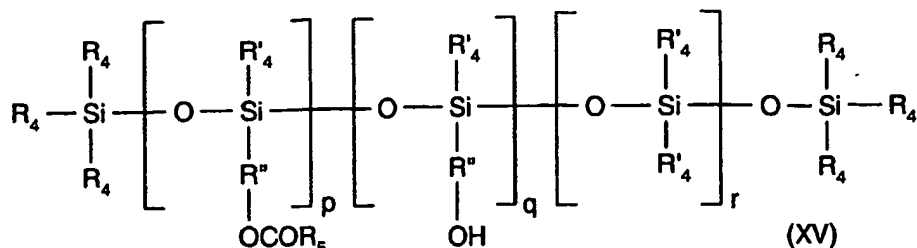
- des groupements polyéthylèneoxy et/ou polypropylèneoxy comportant éventuellement des groupements alkyle en C₆-C₂₄ tels que les produits

dénommés diméthicone copolyol commercialisé par la société DOW CORNING sous la dénomination DC 1248 ou les huiles SILWET L 722, L 7500, L 77, L 711 de la société UNION CARBIDE et l'alkyl (C₁₂) méthicone copolyol commercialisée par la société DOW CORNING sous la dénomination Q2 5200 ;

- 5 - des groupements aminés substitués ou non comme les produits commercialisés sous la dénomination GP 4 Silicone Fluid et GP 7100 par la société GENESEE ou les produits commercialisés sous les dénominations Q2 8220 et DOW CORNING 929 ou 939 par la société DOW CORNING. Les groupements aminés substitués sont en particulier des groupements aminoalkyle en C₁-C₄ ;
- 10 - des groupements thiols comme les produits commercialisés sous les dénominations "GP 72 A" et "GP 71" de GENESEE ;
- des groupements alcoylés comme le produit commercialisé sous la dénomination "SILICONE COPOLYMER F-755" par SWS SILICONES et ABIL
- 15 WAX 2428, 2434 et 2440 par la société GOLDSCHMIDT ;
- des groupements hydroxylés comme les polyorganosiloxanes à fonction hydroxyalkyle décrits dans la demande de brevet français FR-A-85 16334 répondant à la formule (XIV) :



- 20 dans laquelle les radicaux R₃ identiques ou différents sont choisis parmi les radicaux méthyle et phényle ; au moins 60 % en mole des radicaux R₃ désignant méthyle ; le radical R'₃ est un chaînon alkylène divalent hydrocarboné en C₂-C₁₈ ; p est compris entre 1 et 30 inclus ; q est compris entre 1 et 150 inclus ;
- des groupements acyloxyalkyle tels que par exemple les
- 25 polyorganosiloxanes décrits dans le brevet US-A-4957732 et répondant à la formule (XV) :



dans laquelle :

R₄ désigne un groupement méthyle, phényle, -OCOR₅, hydroxyle, un seul des radicaux R₄ par atome de silicium pouvant être OH ;

- 5 R'₄ désigne méthyle, phényle ; au moins 60 % en proportion molaire de l'ensemble des radicaux R₄ et R'₄ désignant méthyle ;

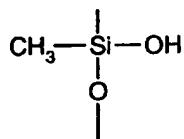
R₅ désigne alkyle ou alcényle en C₈-C₂₀ ;

R'' désigne un radical alkylène hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié en C₂-C₁₈ ;

- 10 r est compris entre 1 et 120 inclus ;

p est compris entre 1 et 30 ;

q est égal à 0 ou est inférieur à 0,5 p, p + q étant compris entre 1 et 30 ; les polyorganosiloxanes de formule (XV) peuvent contenir des groupements :



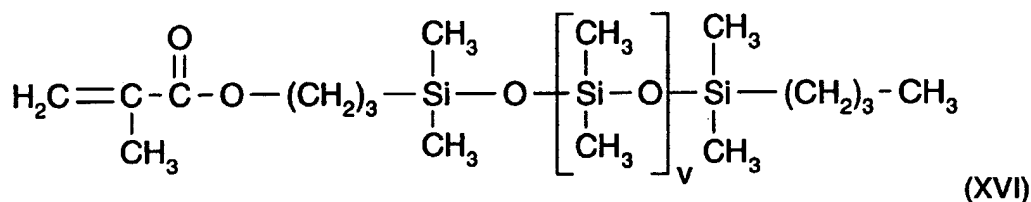
- 15 dans des proportions ne dépassant pas 15 % de la somme p + q + r.

- des groupements anioniques du type carboxylique comme par exemple dans les produits décrits dans le brevet EP 186 507 de la société CHISSO CORPORATION, ou de type alkylcarboxyliques comme ceux présents dans le produit X-22-3701E de la société SHIN-ETSU ; 2-hydroxyalkylsulfonate ; 2-hydroxyalkylthiosulfate tels que les produits commercialisés par la société GOLDSCHMIDT sous les dénominations "ABIL S201" et "ABIL S255".

- des groupements hydroxyacylamino, comme les polyorganosiloxanes décrits dans la demande EP 342 834. On peut citer par exemple le produit Q2-8413 de la société DOW CORNING.

Selon l'invention, on peut également utiliser des silicones comprenant une portion polysiloxane et une portion constituée d'une chaîne organique non-siliconée, l'une des deux portions constituant la chaîne principale du polymère l'autre étant greffée sur la dite chaîne principale. Ces polymères sont par exemple décrits dans les demandes de brevet EP-A-412 704, EP-A-412 707, EP-A-640 105 et WO 95/00578, EP-A-582 152 et WO 93/23009 et les brevets US 4,693,935, US 4,728,571 et US 4,972,037. Ces polymères sont de préférence anioniques ou non ioniques.

- 10 De tels polymères sont par exemple les copolymères susceptibles d'être obtenus par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par :
- a) 50 à 90% en poids d'acrylate de tertiobutyle ;
 - b) 0 à 40% en poids d'acide acrylique ;
 - c) 5 à 40% en poids de macromère siliconé de formule :



avec v étant un nombre allant de 5 à 700 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

- D'autres exemples de polymères siliconés greffés sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères mixtes du type acide poly(méth)acrylique et du type poly(méth)acrylate d'alkyle et des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères du type poly(méth)acrylate d'isobutyle.

Selon l'invention, toutes les silicones peuvent également être utilisées sous forme d'émulsions, de nanoémulsions ou de micrémulsions.

Les polyorganosiloxanes particulièrement préférés conformément à l'invention sont :

- les silicones non volatiles choisies dans la famille des polyalkylsiloxanes à groupements terminaux triméthylsilyle telles que les huiles ayant une viscosité comprise entre 0,2 et 2,5 m²/s à 25° C telles que les huiles de la séries DC200 de DOW CORNING en particulier celle de viscosité 60 000 Cst, des séries SILBIONE 70047 et 47 et plus particulièrement l'huile 70 047 V 500 000 commercialisées par la société RHONE POULENC, les polyalkylsiloxanes à groupements terminaux diméthylsilanol tels que les diméthiconol ou les polyalkylarylsiloxanes tels que l'huile SILBIONE 70641 V 200 commercialisée par la société RHONE POULENC ;
- la résine d'organopolysiloxane commercialisée sous la dénomination DOW CORNING 593 ;
- les polysiloxanes à groupements aminés tels que les amodiméthicones ou les triméthylsilylamodiméthicone ;

Les protéines ou hydrolysats de protéines cationiques sont en particulier des polypeptides modifiés chimiquement portant en bout de chaîne, ou greffés sur celle-ci, des groupements ammonium quaternaire. Leur masse moléculaire peut varier par exemple de 1 500 à 10 000, et en particulier de 2 000 à 5 000 environ. Parmi ces composés, on peut citer notamment :

- les hydrolysats de collagène portant des groupements triéthylammonium tels que les produits vendus sous la dénomination "Quat-Pro E" par la Société MAYBROOK et dénommés dans le dictionnaire CTFA "Triéthonium Hydrolyzed Collagen Ethosulfate" ;
- les hydrolysats de collagène portant des groupements chlorure de triméthylammonium et de triméthylstéarylammonium, vendus sous la dénomination de "Quat-Pro S" par la Société MAYBROOK et dénommés dans le dictionnaire CTFA "Steartrimonium Hydrolyzed Collagen" ;
- les hydrolysats de protéines animales portant des groupements triméthylbenzylammonium tels que les produits vendus sous la dénomination

"Crotein BTA" par la Société CRODA et dénommés dans le dictionnaire CTFA "Benzyltrimonium hydrolyzed animal protein" ;

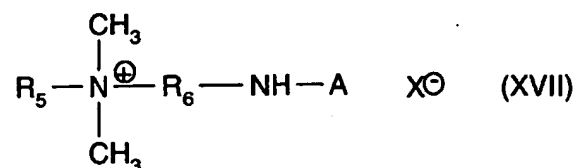
- les hydrolysats de protéines portant sur la chaîne polypeptidique des groupements ammonium quaternaire comportant au moins un radical alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone.

Parmi ces hydrolysats de protéines, on peut citer entre autres :

- le "Croquat L" dont les groupements ammonium quaternaires comportent un groupement alkyle en C₁₂ ;
- 10 - le "Croquat M" dont les groupements ammonium quaternaires comportent des groupements alkyle en C₁₀-C₁₈ ;
- le "Croquat S" dont les groupements ammonium quaternaires comportent un groupement alkyle en C₁₈ ;
- le "Crotein Q" dont les groupements ammonium quaternaires comportent au moins un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone.

Ces différents produits sont vendus par la Société Croda.

D'autres protéines ou hydrolysats quaternisés sont par exemple ceux répondant à la formule :



dans laquelle X⁻ est un anion d'un acide organique ou minéral, A désigne un reste de protéine dérivé d'hydrolysats de protéine de collagène, R₅ désigne un groupement lipophile comportant jusqu'à 30 atomes de carbone, R₆ représente un groupement alkylène ayant 1 à 6 atomes de carbone. On peut citer par exemple les produits vendus par la Société Inolex, sous la dénomination "Lexein QX 3000", appelé dans le dictionnaire CTFA "Cocotrimonium Collagent Hydrolysate".

On peut encore citer les protéines végétales quaternisées telles que les protéines de blé, de maïs ou de soja : comme protéines de blé quaternisées, on peut citer celles commercialisées par la Société Croda sous les dénominations "Hydrotritricum WQ ou QM", appelées dans le dictionnaire CTFA "Cocodimonium

Hydrolysed wheat protein", "Hydrotritricum QL" appelée dans le dictionnaire CTFA "Laurdimonium hydrolysed wheat protein", ou encore "Hydrotritricum QS", appelée dans le dictionnaire CTFA "Steardimonium hydrolysed wheat protein".

- 5 Selon la présente invention, Les composés de type céramide sont notamment les céramides et/ou les glycocéramides et/ou les pseudocéramides et/ou les néocéramides, naturelles ou synthétiques.

Des composés de type céramide sont par exemple décrits dans les demandes de
10 brevet DE4424530, DE4424533, DE4402929, DE4420736, WO95/23807, WO94/07844, EP-A-0646572, WO95/16665, FR-2 673 179, EP-A-0227994 et WO 94/07844, WO94/24097, WO94/10131 dont les enseignements sont ici inclus à titre de référence.

- 15 Des composés de type céramides particulièrement préférés selon l'invention sont par exemple :

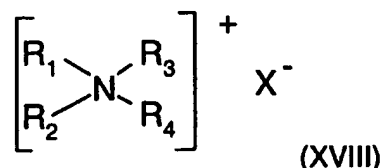
- le 2-N-linoléoylamino-octadécane-1,3-diol,
- le 2-N-oléoylamino-octadécane-1,3-diol,
- le 2-N-palmitoylamino-octadécane-1,3-diol,
- 20 - le 2-N-stéaroylamino-octadécane-1,3-diol,
- le 2-N-béhénoylamino-octadécane-1,3-diol,
- le 2-N-[2-hydroxy-palmitoyl]-amino-octadécane-1,3-diol,
- le 2-N-stéaroyl amino-octadécane-1,3,4 triol et en particulier la N-stéaroyl
phytosphingosine,
- 25 - le 2-N-palmitoylamino-hexadécane-1,3-diol
- le (bis-(N-hydroxyéthyl N-cétyl) malonamide),
- le N-(2-hydroxyéthyl)-N-(3-cétyloxy-2-hydroxypropyl)amide d'acide
cétylique .
- le N-docosanoyl N-méthyl-D-glucamine
- 30 ou les mélanges de ces composés.

On peut également utiliser des tensioactifs cationiques parmi lesquels on peut citer en particulier : les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires,

éventuellement polyoxyalkylénées ; les sels d'ammonium quaternaire ; les dérivés d'imidazoline ; ou les oxydes d'amines à caractère cationique.

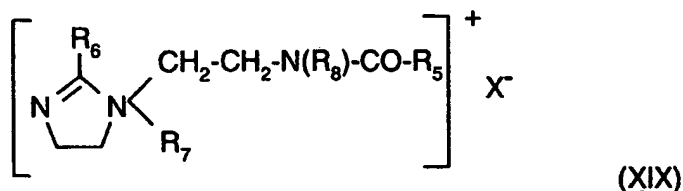
Les sels d'ammonium quaternaires sont par exemple :

- 5 - ceux qui présentent la formule générale (XVIII) suivante :



dans laquelle les radicaux R_1 à R_4 , qui peuvent être identiques ou différents, représentent un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 30 atomes de carbone, ou un radical aromatique tel que aryle ou alkylaryle. Les radicaux aliphatiques peuvent comporter des hétéroatomes tels que notamment l'oxygène, l'azote, le soufre, les halogènes. Les radicaux aliphatiques sont par exemple choisis parmi les radicaux alkyle, alcoxy, polyoxyalkylène(C_2 - C_6), alkylamide, alkyl(C_{12} - C_{22})amido alkyle(C_2 - C_6), alkyl(C_{12} - C_{22})acétate, hydroxyalkyle, comportant environ de 1 à 30 atomes de carbone; X est un anion
10
15 choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkyl(C_2 - C_6)sulfates, alkyl-ou-alkylarylsulfonates,

- les sels d'ammonium quaternaire de l'imidazolinium, comme par exemple celui de formule (XIX) suivante :

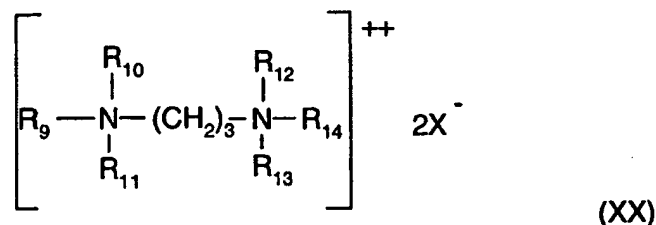


dans laquelle R_5 représente un radical alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone par exemple dérivés des acides gras du suif, R_6 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_4 ou un radical alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone, R_7 représente un radical alkyle en C_1 - C_4 , R_8 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_4 , X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkylsulfates, alkyl-ou-alkylarylsulfonates. De préférence, R_5 et R_6 désignent un
20
25

mélange de radicaux alcényle ou alkyle comportant de 12 à 21 atomes de carbone par exemple dérivés des acides gras du suif, R_7 désigne méthyle, R_8 désigne hydrogène. Un tel produit est par exemple commercialisé sous la dénomination «REWOQUAT W 75» par la société REWO,

5

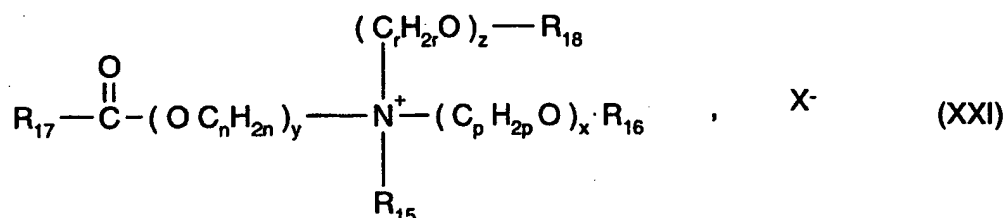
- les sels de diammonium quaternaire de formule (XX) :



dans laquelle R_9 désigne un radical aliphatique comportant environ de 16 à 30 atomes de carbone, R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} et R_{14} , identiques ou différents sont choisis parmi l'hydrogène ou un radical alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone, et X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, acétates, phosphates, nitrates et méthylsulfates. De tels sels de diammonium quaternaire comprennent notamment le dichlorure de propanesuif diammonium.

15 - les sels d'ammonium quaternaire contenant au moins une fonction ester

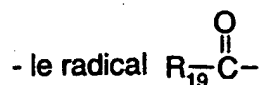
Les sels d'ammonium quaternaire contenant au moins une fonction ester utilisables selon l'invention sont par exemple ceux de formule (XXI) suivante :



20 dans laquelle :

- R_{15} est choisi parmi les radicaux alkyles en C_1 - C_6 et les radicaux hydroxyalkyles ou dihydroxyalkyles en C_1 - C_6 ;

- R_{16} est choisi parmi :



- les radicaux R_{20} hydrocarbonés en C_1 - C_{22} linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,
 - l'atome d'hydrogène,
 - R_{18} est choisi parmi :
 - 5 - le radical $R_{21}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-$
 - les radicaux R_{22} hydrocarbonés en C_1 - C_6 linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,
 - l'atome d'hydrogène,
 - R_{17} , R_{19} et R_{21} , identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux
 - 10 hydrocarbonés en C_7 - C_{21} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ;
 - n, p et r, identiques ou différents, sont des entiers valant de 2 à 6 ;
 - y est un entier valant de 1 à 10 ;
 - x et z, identiques ou différents, sont des entiers valant de 0 à 10 ;
 - X^- est un anion simple ou complexe, organique ou inorganique ;
 - 15 sous réserve que la somme $x + y + z$ vaut de 1 à 15 , que lorsque x vaut 0 alors R_{16} désigne R_{20} et que lorsque z vaut 0 alors R_{18} désigne R_{22} .
- Les radicaux alkyles R_{15} peuvent être linéaires ou ramifiés et plus
- 20 particulièrement linéaires.
- De préférence R_{15} désigne un radical méthyle, éthyle, hydroxyéthyle ou dihydroxypropyle et plus particulièrement un radical méthyle ou éthyle.
- 25 Avantageusement, la somme $x + y + z$ vaut de 1 à 10.
- Lorsque R_{16} est un radical R_{20} hydrocarboné, il peut être long et avoir de 12 à 22 atomes de carbone ou court et avoir de 1 à 3 atomes de carbone.
- 30 Lorsque R_{18} est un radical R_{22} hydrocarboné, il a de préférence 1 à 3 atomes de carbone.

Avantageusement, R_{17} , R_{19} et R_{21} , identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en C_{11} - C_{21} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et plus particulièrement parmi les radicaux alkyle et alcényle en

5 C_{11} - C_{21} , linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

De préférence, x et z , identiques ou différents, valent 0 ou 1.

Avantageusement, y est égal à 1.

De préférence, n , p et r , identiques ou différents, valent 2 ou 3 et encore plus

10 particulièrement sont égaux à 2.

L'anion est de préférence un halogénure (chlorure, bromure ou iodure) ou un alkylsulfate plus particulièrement méthylsulfate. On peut cependant utiliser le méthanesulfonate, le phosphate, le nitrate, le tosylate, un anion dérivé d'acide

15 organique tel que l'acétate ou le lactate ou tout autre anion compatible avec l'ammonium à fonction ester.

L'anion X^- est encore plus particulièrement le chlorure ou le méthylsulfate.

20 On utilise plus particulièrement les sels d'ammonium de formule (XXI) dans laquelle :

- R_{15} désigne un radical méthyle ou éthyle,

- x et y sont égaux à 1 ;

- z est égal à 0 ou 1 ;

25 - n , p et r sont égaux à 2 ;

- R_{16} est choisi parmi :

- le radical $R_{19}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$

- les radicaux méthyle, éthyle ou hydrocarbonés en C_{14} - C_{22}

- l'atome d'hydrogène ;

30 - R_{18} est choisi parmi :



- l'atome d'hydrogène ;

R₁₇, R₁₉ et R₂₁, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en C₁₃-C₁₇, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés et de préférence parmi les radicaux alkyles et alcényle en C₁₃-C₁₇, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés.

Avantageusement, les radicaux hydrocarbonés sont linéaires.

On peut citer par exemple les composés de formule (XXI) tels que les sels (chlorure ou méthylsulfate notamment) de diacyloxyéthyl diméthyl ammonium, de diacyloxyéthyl hydroxyéthyl méthyl ammonium, de monoacyloxyéthyl dihydroxyéthyl méthyl ammonium, de triacyloxyéthyl méthyl ammonium, de monoacyloxyéthyl hydroxyéthyl diméthyl ammonium et leurs mélanges. Les radicaux acyles ont de préférence 14 à 18 atomes de carbone et proviennent plus particulièrement d'une huile végétale comme l'huile de palme ou de tournesol. Lorsque le composé contient plusieurs radicaux acyles, ces derniers peuvent être identiques ou différents.

Ces produits sont obtenus par exemple par estérification directe de la triéthanolamine, de la triisopropanolamine, d'alkyldiéthanolamine ou d'alkyldiisopropanolamine éventuellement oxyalkylénées sur des acides gras ou sur des mélanges d'acides gras d'origine végétale ou animale ou par transestérification de leurs esters méthyliques. Cette estérification est suivie d'une quaternisation à l'aide d'un agent alkylant tel qu'un halogénure d'alkyle (méthyle ou éthyle de préférence), un sulfate de dialkyle (méthyle ou éthyle de préférence), le méthanesulfonate de méthyle, le paratoluènesulfonate de méthyle, la chlorhydrine du glycol ou du glycérol.

De tels composés sont par exemple commercialisés sous les dénominations DEHYQUART par la société HENKEL, STEPANQUAT par la société STEPAN,

NOXAMIUM par la société CECA, REWOQUAT WE 18 par la société REWO-WITCO.

5 On peut aussi utiliser les sels d'ammonium contenant au moins une fonction ester décrits dans les brevets US-A-4874554 et US-A-4137180.

10 Parmi les sels d'ammonium quaternaire de formule (XVIII) on préfère, d'une part, les chlorures de tétraalkylammonium comme par exemple les chlorures de dialkyldiméthylammonium ou d'alkyltriméthylammonium, dans lesquels le radical
15 alkyl comporte environ de 12 à 22 atomes de carbone, en particulier les chlorures de bényltriméthylammonium, de distéaryldiméthylammonium, de cétyltriméthylammonium, de benzyl diméthyl stéaryl ammonium ou encore, d'autre part, le chlorure de stéaramidopropyldiméthyl (myristyl acétate) ammonium commercialisé sous la dénomination «CERAPHYL 70» par la société
20 VAN DYK.

Les acides gras sont choisis plus particulièrement parmi l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide bényne, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique et l'acide isostéarique,

20

Les dérivés d'acides gras sont notamment les esters d'acides carboxyliques en particulier les esters mono, di, tri ou tétracarboxyliques.

25 Les esters d'acides monocarboxyliques sont notamment les monoesters d'acides aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés en C₁-C₂₆ et d'alcools aliphatiques saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés en C₁-C₂₆, le nombre total de carbone des esters étant supérieur ou égal à 10.

30 Parmi les monoesters, on peut citer le bényne de dihydroabiétyle ; le bényne d'octyldodécyle ; le bényne d'isocétyle ; le lactate de cétyle ; le lactate d'alkyle en C₁₂-C₁₅ ; le lactate d'isostéaryle ; le lactate de lauryle ; le lactate de linoléyle ; le lactate d'oléyle ; l'octanoate de (iso)stéaryle ; l'octanoate d'isocétyle ; l'octanoate d'octyle ; l'octanoate de cétyle ; l'oléate de décyle ; l'isostéarate d'isocétyle ; le laurate d'isocétyle ; le stéarate d'isocétyle ; l'octanoate d'isodécyle ;

l'oléate d'isodécyle ; l'isononanoate d'isononyle ; le palmitate d'isostéaryle ; le ricinoléate de méthyle acétyle ; le stéarate de myristyle ; l'isononanoate d'octyle ; l'isononate de 2-éthylhexyle ; le palmitate d'octyle ; le pélargonate d'octyle ; le stéarate d'octyle ; l'érucate d'octyldodécyle ; l'érucate d'oléyle ; les palmitates d'éthyle et d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-héxyle, le palmitate de 2-octyldécyle, les myristates d'alkyles tels que le myristate d'isopropyle, de butyle, de cétyle, de 2-octyldodécyle, le stéarate d'hexyle, le stéarate de butyle, le stéarate d'isobutyle ; le malate de dioctyle, le laurate d'hexyle, le laurate de 2-hexyldécyle.

10

On peut également utiliser les esters d'acides di ou tricarboxyliques en C4-C22 et d'alcools en C1-C22 et les esters d'acides mono di ou tricarboxyliques et d'alcools di, tri, tétra ou pentahydroxy en C2-C26.

On peut notamment citer : le sébacate de diéthyle ; le sébacate de diisopropyle ; l'adipate de diisopropyle ; l'adipate de di n-propyle ; l'adipate de dioctyle ; l'adipate de diisostéaryle ; le maléate de dioctyle ; l'undecylénate de glycéryle ; le stéarate d'octyldodécyl stéaroyl ; le monoricinoléate de pentaérythrityle ; le tétraisononanoate de pentaérythrityle ; le tétrapélargonate de pentaérythrityle ; le tétraisostéarate de pentaérythrityle ; le tétraoctanoate de pentaérythrityle ; le dicaprylate le dicaprâte de propylène glycol ; l'érucate de tridécyle ; le citrate de triisopropyle ; le citrate de triisotéaryle ; trilactate de glycéryle ; trioctanoate de glycéryle ; le citrate de trioctyldodécyle ; le citrate de trioléyle.

20

Parmi les esters cités ci-dessus, on préfère utiliser les palmitates d'éthyle et d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-héxyle, le palmitate de 2-octyldécyle, les myristates d'alkyles tels que le myristate d'isopropyle, de butyle, de cétyle, de 2-octyldodécyle, le stéarate d'hexyle, le stéarate de butyle, le stéarate d'isobutyle ; le malate de dioctyle, le laurate d'hexyle, le laurate de 2-hexyldécyle et l'isononanoate d'isononyle, l'octanoate de cétyle.

25

30

Les huiles fluorées sont par exemple les perfluoropolyéthers décrits notamment dans la demande de brevet EP-A-486135 et les composés fluorohydrocarbonées décrites notamment dans la demande de brevet WO 93/11103. L'enseignement

de ces deux demandes est totalement inclus dans la présente demande à titre de référence.

5 Le terme de composés fluorohydrocarbonés désigne des composés dont la structure chimique comporte un squelette carboné dont certains atomes d'hydrogène ont été substitués par des atomes de fluor.

10 Les huiles fluorées peuvent également être des fluorocarbures tels que des fluoramines par exemple la perfluorotributylamine, des hydrocarbures fluorés, par exemple le perfluorodécahydronaphtalène, des fluoroesters et des fluoroethers ;

15 Les perfluoropolyéthers sont par exemple vendus sous les dénominations commerciales FOMBLIN par la société MONTEFLUOS et KRYTOX par la société DU PONT.

20 Parmi les composés fluorohydrocarbonés, on peut également citer les esters d'acides gras fluorés tels que le produits vendu sous la dénomination NOFABLE FO par la société NIPPON OIL.

25 Il est bien entendu possible de mettre en oeuvre des mélanges d'agents conditionneur.

30 Selon l'invention, le ou les agents conditionneurs peuvent représenter de 0,001 % à 20 % en poids, de préférence de 0,01 % à 10% en poids et plus particulièrement de 0,1 à 3% en poids par rapport au poids total de la composition finale.

Les compositions de l'invention contiennent en outre avantageusement au moins un agent tensioactif qui est généralement présent en une quantité comprise entre 0,1% et 60% en poids environ, de préférence entre 1% et 40% et encore plus préférentiellement entre 5% et 30%, par rapport au poids total de la composition.

Cet agent tensioactif peut être choisi parmi les agents tensioactifs anioniques, amphotères, non-ioniques, ou leurs mélanges.

Les tensioactifs convenant à la mise en oeuvre de la présente invention sont
5 notamment les suivants :

(i) Tensioactif(s) anionique(s) :

Leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère véritablement critique.

- 10 Ainsi, à titre d'exemple de tensioactifs anioniques utilisables, seuls ou mélanges, dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment (liste non limitative) les sels (en particulier sels alcalins, notamment de sodium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels d'aminoalcools ou sels de magnésium) des composés suivants : les alkylsulfates, les alkyléthersulfates,
15 alkylamidoéthersulfates, alkylarylpolyéthersulfates, monoglycérides sulfates ; les alkylsulfonates, alkylphosphates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates, α -oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ; les alkylsulfosuccinates, les alkyléthersulfosuccinates, les alkylamidesulfosuccinates ; les alkylsulfosuccinamates ; les alkylsulfoacétates ; les alkylétherphosphates ; les
20 acylsarcosinates ; les acyliséthionates et les N-acyltaurates, le radical alkyle ou acyle de tous ces différents composés comportant de préférence de 8 à 24 atomes de carbone, et le radical aryl désignant de préférence un groupement phényle ou benzyle. Parmi les tensioactifs anioniques encore utilisables, on peut également citer les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique,
25 ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée ; les acyl-lactylates dont le radical acyle comporte 8 à 20 atomes de carbone. On peut également utiliser des tensioactifs faiblement anioniques, comme les acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels ainsi que les acides alkyl (C_6 - C_{24}) éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides
30 alkyl(C_6 - C_{24})aryl éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C_6 - C_{24}) amido éther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'éthylène, et leurs mélanges.

Parmi les tensioactifs anioniques, on préfère utiliser selon l'invention les sels d'alkylsulfates et d'alkyléthersulfates et leurs mélanges.

(ii) Tensioactif(s) non ionique(s) :

- 5 Les agents tensioactifs non-ioniques sont, eux aussi, des composés bien connus en soi (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178) et leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère critique. Ainsi, ils peuvent être notamment choisis parmi (liste non limitative) les alcools, les
- 10 alpha-diols, les alkylphénols ou les acides gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés, ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50 et le nombre de groupements glycérol pouvant aller notamment de 2 à 30. On peut également citer les copolymères d'oxyde
- 15 d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les amines grasses polyéthoxylées ayant de préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters
- 20 d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sucrose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkyl glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl (C₁₀ - C₁₄) amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine. On notera que les alkylpolyglycosides constituent
- 25 des tensioactifs non-ioniques rentrant particulièrement bien dans le cadre de la présente invention.

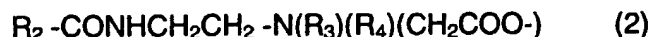
(iii) Tensioactif(s) amphotère(s):

- Les agents tensioactifs amphotères, dont la nature ne revêt pas dans le cadre de
- 30 la présente invention de caractère critique, peuvent être notamment (liste non limitative) des dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 22 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique

hydrosolubilisant (par exemple carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate) ; on peut citer encore les alkyl (C₈-C₂₀) bétaines, les sulfobétaines, les alkyl (C₈-C₂₀) amidoalkyl (C₁-C₆) bétaines ou les alkyl (C₈-C₂₀) amidoalkyl (C₁-C₆) sulfobétaines.

5

Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits commercialisés sous les dénomination MIRANOL, tels que décrits dans les brevets US-2 528 378 et US-2 781 354 et de structures :



- 10 dans laquelle : R₂ désigne un radical alkyle dérivé d'un acide R₂-COOH présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un radical heptyle, nonyle ou undécyle, R₃ désigne un groupement bêta-hydroxyéthyle et R₄ un groupement carboxyméthyle ;

et

- 15 $R_5 - \text{CONHCH}_2\text{CH}_2 - \text{N}(B)(C) \quad (3)$

dans laquelle :

B représente -CH₂CH₂OX', C représente -(CH₂)_z -Y', avec z = 1 ou 2,

X' désigne le groupement -CH₂CH₂-COOH ou un atome d'hydrogène

Y' désigne -COOH ou le radical -CH₂ - CHOH - SO₃H

- 20 R₅ désigne un radical alkyle d'un acide R₉ -COOH présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un radical alkyle, notamment en C₇, C₉, C₁₁ ou C₁₃, un radical alkyle en C₁₇ et sa forme iso, un radical C₁₇ insaturé.

- 25 Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5ème édition, 1993, sous les dénominations Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Caprylamphodiacetate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Caprylamphodipropionate, Disodium Capryloamphodipropionate, Lauroamphodipropionic acid, Cocoamphodipropionic acid.

- 30 A titre d'exemple on peut citer le cocoamphodiacetate commercialisé sous la dénomination commerciale MIRANOL C2M concentré par la société RHONE POULENC.

Dans les compositions conformes à l'invention, on utilise de préférence des mélanges d'agents tensioactifs et en particulier des mélanges d'agents tensioactifs anioniques et des mélanges d'agents tensioactifs anioniques et d'agents tensioactifs amphotères ou non ioniques. Un mélange particulièrement
5 préféré est un mélange constitué d'au moins un agent tensioactif anionique et d'au moins un agent tensioactif amphotère.

On utilise de préférence un agent tensioactif anionique choisi parmi les alkyl(C₁₂-C₁₄) sulfates de sodium, de triéthanolamine ou d'ammonium, les alkyl (C₁₂-
10 C₁₄)éthersulfates de sodium, de triéthanolamine ou d'ammonium oxyéthylénés à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène, le cocoyl iséthionate de sodium et l'alphaoléfine(C₁₄-C₁₆) sulfonate de sodium et leurs mélange avec :

- soit un agent tensioactif amphotère tel que les dérivés d'amine dénommés disodiumcocoamphodipropionate ou sodiumcocoamphopropionate
15 commercialisés notamment par la société RHONE POULENC sous la dénomination commerciale "MIRANOL C2M CONC" en solution aqueuse à 38 % de matière active ou sous la dénomination MIRANOL C32;
- soit un agent tensioactif amphotère de type zwitterionique tel que les alkylbétaines en particulier la cocobétaine commercialisée sous la dénomination
20 "DEHYTON AB 30" en solution aqueuse à 32 % de MA par la société HENKEL.

La composition de l'invention peut également contenir au moins un additif choisi parmi les épaississants, les parfums, les agents nacrants, les conservateurs, les polymères anioniques ou non ioniques, les protéines non cationiques, les
25 hydrolysats de protéines non cationiques, l'acide méthyl-18 eicosanoïque, les hydroxyacides, d'autres polymères que ceux de l'invention et en particulier des polyuréthanes associatifs cationiques ou non ioniques polyéther et tout autre additif classiquement utilisé dans le domaine cosmétique qui n'affecte pas les propriétés des compositions selon l'invention.

30

Ces additifs sont présents dans la composition selon l'invention dans des proportions pouvant aller de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la

composition. La quantité précise de chaque additif est déterminée facilement par l'homme du métier selon sa nature et sa fonction.

5 Les compositions conformes à l'invention peuvent être plus particulièrement utilisées pour le lavage ou le traitement des matières kératiniques telles que les cheveux, la peau, les cils, les sourcils, les ongles, les lèvres, le cuir chevelu et plus particulièrement les cheveux.

10 En particulier, les compositions selon l'invention sont des compositions détergentes telles que des shampoings, des gels-douche et des bains moussants. Dans ce mode de réalisation de l'invention, les compositions comprennent une base lavante, généralement aqueuse.

15 Le ou les tensioactifs formant la base lavante peuvent être indifféremment choisis, seuls ou en mélanges, au sein des tensioactifs anioniques, amphotères, non ioniques tels que définis ci-dessus.

20 La quantité et la qualité de la base lavante sont celles suffisantes pour conférer à la composition finale un pouvoir moussant et/ou détergent satisfaisant.

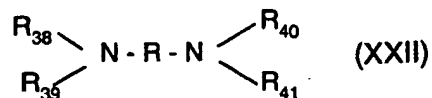
Ainsi, selon l'invention, la base lavante peut représenter de 4 % à 50 % en poids, de préférence de 6 % à 35 % en poids, et encore plus préférentiellement de 8 % à 25 % en poids, du poids total de la composition finale

25 Le pH de la composition appliquée sur les matières kératiniques est généralement compris entre les valeurs 2 et 11. Il est de préférence compris entre 3 et 8, et peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants bien connus de l'état de la technique des compositions appliquées sur des matières kératiniques.

30

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxyalkylamines et les

éthylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (XXII) suivante :



5 dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₃₈, R₃₉, R₄₀ et R₄₁, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

10 Les agents acidifiants sont classiquement, à titre d'exemple, des acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, des acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, ou des acides sulfoniques.

15 Le milieu physiologiquement et en particulier cosmétiquement acceptable peut être constitué uniquement par de l'eau, par un solvant cosmétiquement acceptable ou par un mélange d'eau et d'un solvant cosmétiquement acceptable tel que notamment un alcool inférieur en C₁-C₄, comme l'éthanol, l'isopropanol, le tertibutanol, le n-butanol ; les alkylèneglycols comme le propylèneglycol, les éthers de glycols.

20 L'invention a aussi pour objet un procédé de traitement des matières kératiniques telles que la peau ou les cheveux, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur les matières kératiniques une composition cosmétique telle que définie précédemment, puis à effectuer éventuellement un rinçage à l'eau.

25 Ainsi, ce procédé selon l'invention permet le maintien de la coiffure, le traitement, le soin ou le lavage ou le démaquillage de la peau, des cheveux ou de toute autre matière kératinique.

30 Les compositions de l'invention peuvent également se présenter sous forme d'après-shampooing à rincer ou non, de compositions pour permanente, défrisage, coloration ou décoloration, ou encore sous forme de compositions à

rincer, à appliquer avant ou après une coloration, une décoloration, une permanente ou un défrisage ou encore entre les deux étapes d'une permanente ou d'un défrisage.

- 5 Les compositions de l'invention peuvent encore se présenter sous la forme de compositions lavantes pour la peau, et en particulier sous la forme de solutions ou de gels pour le bain ou la douche ou de produits démaquillants.

- Les compositions selon l'invention peuvent également se présenter sous forme de
10 lotions aqueuses ou hydroalcooliques pour le soin de la peau et/ou des cheveux.

- Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent se présenter sous forme de gel, de lait, de crème, d'émulsion, de lotion épaissie ou de mousse et être
15 utilisées pour la peau, les ongles, les cils, les lèvres et plus particulièrement les cheveux.

- Les compositions peuvent être conditionnées sous diverses formes notamment dans des vaporisateurs, des flacons pompe ou dans des récipients aérosols afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée ou sous forme
20 de mousse. De telles formes de conditionnement sont indiquées, par exemple, lorsqu'on souhaite obtenir un spray, une laque ou une mousse pour le traitement des cheveux.

- Dans tout ce qui suit ou ce qui précède, les pourcentages exprimés sont en poids.
25 L'invention va être maintenant plus complètement illustrée à l'aide des exemples suivants qui ne sauraient être considérés comme la limitant aux modes de réalisation décrits. Dans les exemples, MA signifie matière active.

- Le polymère 1 est un terpolymère vinylpyrrolidone / diméthyl amino
30 propylméthacrylamide/ chlorure de lauryldiméthylméthacrylamidoammonium proposé par la Société ISP sous la référence POLYMER ACP-1234.

EXEMPLE 1

On réalise une composition de shampoing :

- Lauryléthersulfate de sodium à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène à 28% de MA	17 gMA
- Cocoylbétaïne à 30% de MA	2,5 gMA
- Polymère 1	1 g MA
- Monoisopropanolamide d'acides de coprah	0,6 g
- Acide 2-hydroxy 4-méthoxybenzophénone-5-sulfonique (UVINUL MS 40 de BASF)	0,1 g
- Parfum, conservateurs	qs
- Eau déminéralisée qsp	100 g

- 5 Les cheveux traités avec ce shampoing sont lisses, doux et protégés de l'action néfaste de la lumière.

EXEMPLE 2

10

On réalise la composition de shampoing suivante :

- Lauryléthersulfate de sodium à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène à 30% MA	10 gMA
- Cocoylbétaïne à 30%MA	4 gMA
- Polymère 1	0,5 g MA
- Polydiméthylsiloxane de viscosité 300.000 cSt (Silicone AK300000 de WACKER)	0,5 g
- Gomme de xanthane	1 g
- Acide citrique qs pH	7
- Eau déminéralisée qsp	100 g

Les cheveux traités avec ce shampoing sont lisses et doux.

15

EXEMPLE 3

On réalise un après-shampooing conforme à l'invention de composition suivante :

5	- Polymère 1		0,5 g MA
	- Chlorure de béhényl triméthyl ammonium		1,5 g MA
	- Mélange d'alcool cétyl stéarylique et d'alcool cétyl stéarylique oxyéthyléné 33 OE (80/20)		4 g
10	- Eau déminéralisée	qsp	100 g

Les cheveux traités avec cet après-shampooing sont lisses et doux.

EXEMPLE 4

15

On réalise un après-shampooing conforme à l'invention de composition suivante :

	- Polymère 1		0,5 gMA
	- Chlorure de béhényl triméthyl ammonium		1,5 g MA
20	- N-oléoyl dihydrosphingosine		0,5 g
	- Eau	qsp	100 g

Les cheveux traités avec cet après-shampooing sont lisses et doux.

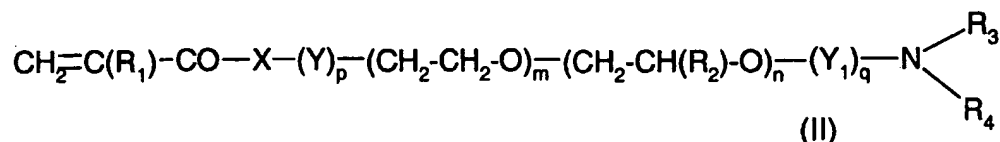
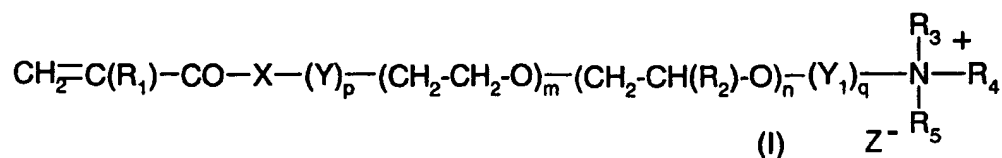
REVENDICATIONS

1. Composition de traitement des matières kératiniques, en particulier des fibres
kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant dans un milieu
5 physiologiquement et en particulier cosmétiquement acceptable au moins un
agent protecteur et/ou conditionneur et au moins un polymère
poly(alkyl)vinylactame cationique comprenant :

-a) au moins un monomère de type vinyl lactame ou alkyl(C₁-C₅)vinylactame,

-b) au moins un monomère choisi parmi ceux de structures (I) et (II) :

10



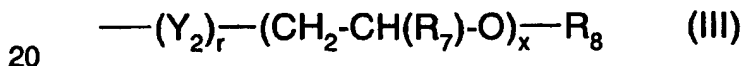
dans lesquelles :

X désigne un atome d'oxygène ou un radical NR₆,

15 R₁ et R₆ désignent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un
radical alkyl linéaire ou ramifié en C₁-C₅,

R₂ désigne un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄,

R₃, R₄ et R₅ désignent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène,
un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₃₀ ou un radical de formule (III) :



Y, Y₁ et Y₂ désignent indépendamment l'un de l'autre un radical alkylène linéaire
ou ramifié en C₂-C₁₆.

R₇ désigne hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄ ou un radical
hydroxyalkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄.

25 R₈ désigne hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₃₀,

p, q et r désignent indépendamment l'un de l'autre soit la valeur 0 soit la valeur 1,

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que les nombres m et n sont égaux à 0.
- 5 7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que le contre ion Z- des monomères de formule (I) est choisi parmi les ions halogénures, les ions phosphates, l'ion méthosulfate, l'ion tosylate.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par
10 le fait que le ou les polymères cationiques selon l'invention contiennent également un ou plusieurs monomères supplémentaires de préférence cationiques ou non ioniques
9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par
15 le fait que le polymère est un terpolymère comprenant :
- a)-un monomère de formule (IV).
- b)-un monomère de formule (I) dans laquelle $p=1$, $q=0$, R_3 et R_4 désignent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_5 et R_5 désigne un radical alkyle en C_9-C_{24} et
- 20 c)-un monomère de formule (II) dans laquelle R_3 et R_4 désignent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_5 .
10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le terpolymère comprend en poids 40 à 95% de monomère (a), 0,25 à 50% de
25 monomère (b) et 0,1 à 55% de monomère (c).
11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que les polymères poly(alkyl)vinylactames cationiques sont les terpolymères vinylpyrrolidone / diméthylaminopropylméthacrylamide / tosylate de
30 dodécyldiméthylméthacrylamidopropylammonium, les terpolymères vinylpyrrolidone / diméthylaminopropyl méthacrylamide / tosylate de cocoyl diméthyl méthacrylamidopropylammonium, les terpolymères vinylpyrrolidone /

diméthylaminopropyl méthacrylamide / tosylate ou chlorure de lauryl diméthyl méthacrylamidopropylammonium.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée
5 par le fait que la masse moléculaire en poids des polymères cationiques est comprise entre 500 et 20 000 000, de préférence comprise entre 200 000 et 2 000 000 et encore plus préférentiellement comprise entre 400 000 et 800 000.

13- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
10 caractérisée par le fait que les polymères poly(alkyl)vinylactames cationiques sont utilisés en une quantité variant de 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition.

14- Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que les
15 polymères poly(alkyl)vinylactames cationiques sont utilisés en une quantité variant de 0,1 à 5% en poids du poids total de la composition.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisée par le fait que ledit agent protecteur des matières kératiniques est
20 choisi parmi les filtres UV, les agents antiradicalaires, les agents antioxydants, les vitamines et les provitamines.

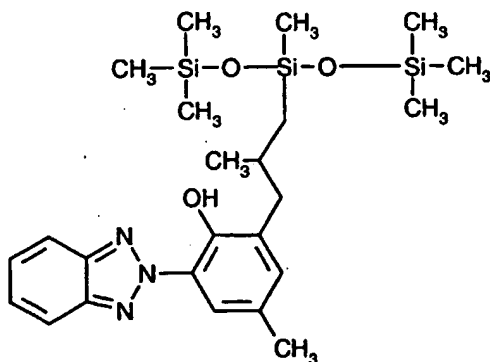
16. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que
lesdits filtres UV sont choisis parmi les filtres organiques hydrosolubles,
25 liposolubles ou insolubles dans l'eau, siliconés ou non siliconés et les nanoparticules d'oxydes minéraux dont la surface a éventuellement été traitée.

17 Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que
ledit filtre UV organiques hydrosoluble est choisi parmi dans le groupe constitué
30 par l'acide para-aminobenzoïque et ses sels, l'acide anthranilique et ses sels, l'acide salicylique et ses sels, l'acide p-hydroxycinnamique et ses sels, les dérivés sulfoniques de benz-x-azole et leurs sels, les dérivés sulfoniques du benzophénone et leurs sels, les dérivés sulfoniques de benzylidène camphre et

leurs sels, les dérivés de benzylidène camphre substitués par une amine quaternaire et leurs sels, les dérivés des acides phtalydène-camphosulfoniques et leurs sels, les dérivés sulfoniques de benzotriazole, les polymères hydrophiles présentant, en outre et de par leur nature chimique, des propriétés de photoprotection contre le rayonnement UV leurs mélanges.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 16 ou 17, caractérisée en ce que ledit filtre UV organiques liposoluble est choisi parmi : les dérivés d'acide p-aminobenzoïque tels que les esters ou amides d'acide p-aminobenzoïque ; les dérivés d'acide salicylique tels que les esters d'acide salicylique ; les dérivés de benzophénone ; les dérivés de dibenzoylméthane ; les dérivés de diphenylacrylates ; les dérivés de benzofurannes ; les filtres UV polymères contenant un ou plusieurs résidus silico-organiques ; les esters d'acide cinnamique ; les dérivés de camphre ; les dérivés de trianilino-s-triazine ; l'ester éthylique de l'acide urocanique ; les benzotriazoles ; les dérivés d'hydroxyphényltriazine ; les bis-résorcinol-dialkylaminotriazine ; et leurs mélanges.

19. Composition selon la revendication 18, caractérisée en ce que ledit filtre UV liposoluble est choisi parmi : l'octyl salicylate ; le 2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone; le 4-tertiobutyl 4'-méthoxydibenzoylméthane ; l'octocrylène ; le 4-méthoxy cinnamate de 2-éthylhexyl; et le composé de formule (V) :



(V)

20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les agents conditionneurs sont choisis parmi les huiles de synthèse, les huiles minérales, les huiles végétales, les huiles fluorées ou perfluorées, les cires naturelles ou synthétiques, les silicones, les polymères cationiques différents des poly(alkyl)vinylactames définis aux revendications 1 à 12, les composés de type céramide, les tensioactifs cationiques, les amines grasses, les acides gras et leurs dérivés, ainsi que les mélanges de ces différents composés.
- 10 21. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que les huiles de synthèse sont des polyoléfines de type polybutène, hydrogéné ou non, ou de type polydécène, hydrogéné ou non.
- 15 22. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que les polymères cationiques sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportant des groupements amine primaires, secondaires, tertiaires et/ou quaternaires pouvant soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.
- 20 23. Composition selon l'une quelconque des revendications 20 ou 22, caractérisée par le fait que ledit polymère cationique est choisi parmi les dérivés d'éther de cellulose quaternaires, les cyclopolymères cationiques, les polysaccharides cationiques, les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole et leurs mélanges.
- 25 24. Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait que ledit cyclopolymère est choisi parmi les homopolymères du chlorure de diallyldiméthylammonium et les copolymères du chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide.
- 30 25. Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait que lesdits dérivés d'éther de cellulose quaternaires sont choisis parmi les

hydroxyéthylcelluloses ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium.

26. Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait que lesdits
5 polysaccharides cationiques sont choisis parmi les gommes de guar modifiées par un sel de 2,3-époxypropyl triméthylammonium.

27. Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que les
10 silicones sont choisies parmi les polyorganosiloxanes insolubles dans la composition.

28. Composition selon l'une quelconque des revendications 20 ou 27, caractérisée par le fait que les polyorganosiloxanes sont des polyorganosiloxanes non volatils choisis parmi les polyalkylsiloxanes, les polyarylsiloxanes, les
15 polyalkylarylsiloxanes, les gommes et résines de silicones, les polyorganosiloxanes modifiés par des groupements organofonctionnels ainsi que leurs mélanges.

29. Composition selon la revendication 28, caractérisée par le fait que :

20 (a) les polyalkylsiloxanes sont choisis parmi :

- les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux triméthylsilyle ;
- les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux diméthylsilanol ;
- les polyalkyl(C₁-C₂₀)siloxanes ;

(b) les polyalkylarylsiloxanes sont choisis parmi :

25 - les polydiméthylméthylphénylsiloxanes, les polydiméthyldiphényl siloxanes linéaires et/ou ramifiés de viscosité comprise entre 1.10^{-5} et $5.10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ à 25°C ;

(c) les gommes de silicone sont choisies parmi les polydiorganosiloxanes ayant des masses moléculaires moyennes en nombre comprises entre 200 000 et 1 000 000 utilisés seuls ou sous forme de mélange dans un solvant ;

30 (d) les résines sont choisies parmi les résines constituées d'unités : $R_3 \text{ Si O}_{1/2}$, $R_2 \text{ Si O}_{2/2}$, $R \text{ Si O}_{3/2}$, $\text{Si O}_{4/2}$

dans lesquelles R représente un groupement hydrocarboné ayant de 1 à 16 atomes de carbone ou un groupement phényle ;

(e) les silicones organo modifiées sont choisies parmi les silicones comportant dans leur structure un ou plusieurs groupements organofonctionnels fixés par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné.

- 5 30: Composition selon la revendication 29, caractérisée par le fait que les gommes de silicone utilisées seules ou sous forme de mélange sont choisies parmi les structures suivantes :
- polydiméthylsiloxane
 - polydiméthylsiloxane/méthylvinylsiloxanes,
 - 10 - polydiméthylsiloxane/diphénylsiloxane,
 - polydiméthylsiloxane/phénylméthylsiloxane,
 - polydiméthylsiloxane/diphénylsiloxane/méthylvinylsiloxanes et les mélanges suivants :
 - des mélanges formés à partir d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout de
 - 15 chaîne et d'un polydiméthylsiloxane cyclique ;
 - les mélanges formés à partir d'une gomme polydiméthylsiloxane et d'une silicone cyclique ; et
 - des mélanges de polydiméthylsiloxanes de viscosités différentes.
- 20 31. Composition selon la revendication 29, caractérisée par le fait que les silicones organomodifiées sont choisies parmi les polyorganosiloxanes comportant :
- a) des groupements polyéthylèneoxy et/ou polypropylèneoxy ;
 - b) des groupements aminés substitués ou non ;
 - 25 c) des groupements thiols ;
 - d) des groupements alcoxylés,
 - e) des groupements hydroxyalkyle,
 - f) des groupements acyloxyalkyle,
 - g) des groupements alkyl carboxyliques,
 - 30 h) des groupements 2-hydroxyalkylsulfonates,
 - i) des groupements 2-hydroxyalkylthiosulfonates,
 - j) des groupements hydroxyacylamino.

32. Composition selon l'une quelconque des revendications 27 à 31, caractérisée par le fait que les polyorganosiloxanes sont choisis parmi les polyalkylsiloxanes à groupements terminaux triméthylsilyle, les polyalkylsiloxanes à groupements terminaux diméthylsilanol, les polyalkylarylsiloxanes, les mélanges de deux
5 PDMS constitués d'une gomme et d'une huile de viscosités différentes, les mélanges d'organosiloxanes et de silicones cycliques, les résines d'organopolysiloxanes.

33. - Composition selon la revendication 20, caractérisée par le fait que les
10 composés de type céramides sont choisis parmi :

- le 2-N-linoléoylamino-octadécane-1,3-diol,
 - le 2-N-oléoylamino-octadécane-1,3-diol,
 - le 2-N-palmitoylamino-octadécane-1,3-diol,
 - le 2-N-stéaroylamino-octadécane-1,3-diol,
 - 15 - le 2-N-béhénoylamino-octadécane-1,3-diol,
 - le 2-N-[2-hydroxy-palmitoyl]-amino-octadécane-1,3-diol,
 - le 2-N-stéaroyl amino-octadécane-1,3,4 triol et en particulier la N-stéaroyl phytosphingosine,
 - le 2-N-palmitoylamino-hexadécane-1,3-diol
 - 20 - le (bis-(N-hydroxyéthyl N-cétyl) malonamide),
 - le N-(2-hydroxyéthyl)-N-(3-cétyloxy-2-hydroxypropyl)amide d'acide cétylique .
 - le N-docosanoyl N-méthyl-D-glucamine
- ou les mélanges de ces composés.

25

34. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les agents protecteurs et/ou conditionneurs sont présents à une concentration comprise entre 0,001 % et 20 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 0,01 % et 10 % en
30 poids.

35. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un agent tensioactif

choisi parmi les tensioactifs anioniques, non ioniques, amphotères et leurs mélanges.

36. Composition selon la revendication 35, caractérisée par le fait que le ou les agents tensioactifs sont présents à une concentration comprise entre 0,1% et 60% en poids, de préférence entre 1% et 40% en poids, et encore plus préférentiellement entre 5% et 30% en poids, par rapport au poids total de la composition.

37. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de shampooing, d'après-shampooing, de composition pour la permanente, le défrisage, la coloration ou la décoloration des cheveux, de composition à rincer à appliquer entre les deux étapes d'une permanente ou d'un défrisage, de composition lavantes pour le corps.

38. Utilisation d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes pour le lavage ou pour le soin des matières kératiniques.

39. Procédé de traitement des matières kératiniques, telles que les cheveux, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur lesdites matières une composition cosmétique selon l'une des revendications 1 à 37, puis à effectuer éventuellement un rinçage à l'eau.

40. Utilisation d'un polymère poly(alkyl)vinyl lactame cationique tel que défini à l'une des revendications 1 à 12 dans, ou pour la fabrication d'une composition cosmétique comprenant au moins un agent protecteur et/ou conditionneur.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 02/00251

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 956 430 A (TAZI MOHAMMED) 11 September 1990 (1990-09-11) claims 1-11	
A	EP 0 680 743 A (OREAL) 8 November 1995 (1995-11-08) claims 1-13	
A	WO 00 68282 A (ISP INVEST INC) 16 November 2000 (2000-11-16) cited in the application	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 June 2002

Date of mailing of the international search report

14/06/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stienon, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/00251

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4956430	A	11-09-1990	CA 2014353 A1 EP 0471743 A1 JP 4504874 T WO 9013577 A1	01-11-1990 26-02-1992 27-08-1992 15-11-1990
EP 0680743	A	08-11-1995	FR 2719216 A1 AT 151274 T AU 669466 B2 AU 1653395 A BR 9501620 A CA 2148305 A1 CN 1134814 A ,B DE 69500222 D1 DE 69500222 T2 EP 0680743 A1 ES 2103145 T3 HU 71982 A2 JP 2781154 B2 JP 7300406 A KR 162528 B1 PL 308415 A1 RU 2128039 C1 US 5558859 A	03-11-1995 15-04-1997 06-06-1996 16-11-1995 05-03-1996 03-11-1995 06-11-1996 15-05-1997 17-07-1997 08-11-1995 16-08-1997 28-03-1996 30-07-1998 14-11-1995 01-12-1998 13-11-1995 27-03-1999 24-09-1996
WO 0068282	A	16-11-2000	US 6207778 B1 AU 4200800 A BR 0010360 A CN 1350558 T EP 1194460 A1 WO 0068282 A1	27-03-2001 21-11-2000 13-02-2002 22-05-2002 10-04-2002 16-11-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

le Internationale No

PCI/FR 02/00251

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 A61K7/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 956 430 A (TAZI MOHAMMED) 11 septembre 1990 (1990-09-11) revendications 1-11 ---	
A	EP 0 680 743 A (OREAL) 8 novembre 1995 (1995-11-08) revendications 1-13 ---	
A	WO 00 68282 A (ISP INVEST INC) 16 novembre 2000 (2000-11-16) cité dans la demande -----	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *S* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

7 juin 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14/06/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Stienon, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

de Internationale No

PCI/FR 02/00251

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4956430	A	11-09-1990	CA 2014353 A1	01-11-1990
			EP 0471743 A1	26-02-1992
			JP 4504874 T	27-08-1992
			WO 9013577 A1	15-11-1990
EP 0680743	A	08-11-1995	FR 2719216 A1	03-11-1995
			AT 151274 T	15-04-1997
			AU 669466 B2	06-06-1996
			AU 1653395 A	16-11-1995
			BR 9501620 A	05-03-1996
			CA 2148305 A1	03-11-1995
			CN 1134814 A , B	06-11-1996
			DE 69500222 D1	15-05-1997
			DE 69500222 T2	17-07-1997
			EP 0680743 A1	08-11-1995
			ES 2103145 T3	16-08-1997
			HU 71982 A2	28-03-1996
			JP 2781154 B2	30-07-1998
			JP 7300406 A	14-11-1995
			KR 162528 B1	01-12-1998
			PL 308415 A1	13-11-1995
			RU 2128039 C1	27-03-1999
			US 5558859 A	24-09-1996
WO 0068282	A	16-11-2000	US 6207778 B1	27-03-2001
			AU 4200800 A	21-11-2000
			BR 0010360 A	13-02-2002
			CN 1350558 T	22-05-2002
			EP 1194460 A1	10-04-2002
			WO 0068282 A1	16-11-2000